

DERWENT-ACC-NO: 2002-410541

DERWENT-WEEK: 200273

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photopolymerizable composition for near
infrared laser exposure including coloring dye having specific
absorption maximum to improve sensitivity and
visible image quality

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI CHEM CORP[MITU]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0180983 (June 16, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 2002072466 A	March 12, 2002	N/A
028 G03F 007/004		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2002072466A	N/A	2000JP-0368413
December 4, 2000		

INT-CL (IPC): C08F002/50, G03F007/00, G03F007/004, G03F007/027
G03F007/029

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002072466A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - In a photopolymerizable composition including (A) an ethylene unsaturated compound, (B) a cyanine sensitization coloring matter cation and/or a phthalocyanine sensitization coloring matter of a structure having heterocycle bonded through polymethine chain, and (C) organic boron anion and/or halomethyl-containing compound, 1 - 3 wt. % of coloring dye having the absorption maximum at 450 - 650nm is included.

DETAILED DESCRIPTION - The absorption peak of the cyanine sensitization coloring matter cation and the phthalocyanine sensitization coloring matter is 750 - 1200 nm. The coloring dye is a basic dye or triphenyl methane dye. The photo-polymerizable composition is used for the laser exposure of wavelength of 750 - 1200 nm, and optical intensity density of 9.5 multiplied by ten to part of 3 W or more. The minimum exposure amount to form an image by the laser having the oscillating wavelength in 800 - 850nm or 900 - 1100nm, of the photopolymerizable composition is 100 mJ/m². A photo-polymerizable lithographic plate has a layer composed of the photopolymerizable composition on a base. The photo-polymerizable lithographic plate is exposed by the near infrared laser having the oscillating wavelength in 750 - 1200nm corresponding to an image, and then developed by alkali developing liquid.

USE - Effectively used in a lithographic plate, color proof, color filter resist for liquid crystal display, a photoresist for integrated circuit, or the like.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PHOTOPOLYMERISE COMPOSITION INFRARED LASER EXPOSE COLOUR DYE

SPECIFIC ABSORB MAXIMUM IMPROVE SENSITIVE VISIBLE IMAGE QUALITY

DERWENT-CLASS: A89 E23 G06 L03 P84 U11

CPI-CODES: A02-A09; A04-H00H; A12-E01; A12-L02B1; A12-L02B2; A12-W07B;

E05-C02; E10-A22G; E23-B; E25-B03; E25-D; E25-E; G05-A01; G05-C;

G06-D05; G06-D06; G06-F03B; G06-F03C; L03-G05B; L04-C05;

EPI-CODES: U11-A06A;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 *01*

Fragmentation Code

A429 A960 C710 D000 E350 M280 M320 M411 M511 M520

M530 M540 M630 M782 M904 M905 M910 Q121 Q338 Q343

Q344 Q349 Q454 R043 W002 W030 W326 W334
Ring Index
07541
Specific Compounds
01160K 01160M
Registry Numbers
1160U

Chemical Indexing M4 *02*

Fragmentation Code
A430 A960 C710 D000 E350 M280 M320 M411 M511 M520
M530 M540 M630 M782 M904 M905 M910 Q121 Q338 Q343
Q344 Q349 Q454 R043 W002 W030 W326 W334
Ring Index
07541
Specific Compounds
08670K 08670M
Registry Numbers
1386U

Chemical Indexing M4 *03*

Fragmentation Code
A350 A940 A960 C017 C100 C710 C720 C801 C803 C804
C805 C806 C807 D000 E350 M280 M320 M411 M511 M520
M530 M540 M782 M904 M905 Q121 Q338 Q343 Q344 Q349
Q454 R043 W002 W030 W326 W334
Ring Index
07541
Specific Compounds
A305GK A305GM

Chemical Indexing M4 *04*

Fragmentation Code
A313 A350 A428 A429 A430 A940 A960 C000 C017 C100
C710 C720 C801 C803 C804 C805 C806 C807 D000 D021
D022 D023 D024 D025 D029 E350 G010 G019 G020 G021
G029 G040 G100 G111 G112 G113 G221 G299 H102 H141
H142 H143 H541 H542 H543 H594 H599 H600 H601 H602
H603 H604 H607 H608 H609 H641 H642 H643 M122 M124
M129 M141 M142 M143 M149 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231
M232 M233 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M320
M411 M511 M520 M530 M531 M532 M533 M540 M630 M782
M904 M905 Q121 Q338 Q343 Q344 Q349 Q454 R043 W002
W030 W326 W334
Ring Index
07541
Markush Compounds
200063-17701-K 200063-17701-M

Chemical Indexing M4 *05*

Fragmentation Code

C017 C108 C300 C720 C800 C801 C803 C804 C805 C807
D014 D016 D019 D601 D602 F012 F015 F730 G036 G562
H1 H181 H2 H201 H5 H592 H599 H7 H720 H721
H724 H9 K0 L7 L721 L910 L999 M1 M126 M129
M133 M134 M142 M210 M211 M240 M271 M273 M281 M282
M283 M312 M322 M332 M342 M344 M411 M512 M521 M530
M541 M640 M782 M904 M905 Q121 Q338 Q343 Q344 Q349
Q454 R043 W003 W030 W323 W336

Ring Index

00090

Specific Compounds

A3QTJK A3QTJM

Chemical Indexing M4 *06*

Fragmentation Code

D013 D019 D621 D622 H1 H181 H2 H201 H7 H725
L721 M1 M126 M134 M210 M211 M212 M213 M214 M215
M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M273 M282 M315 M321 M332 M343 M412 M512 M520
M530 M540 M640 M650 M782 M904 M905 Q121 Q338 Q343
Q344 Q349 Q454 R043 W003 W030 W323 W336

Markush Compounds

200063-17703-K 200063-17703-M

Chemical Indexing M4 *07*

Fragmentation Code

D014 D016 D019 D022 D029 D601 D602 E160 E199 F011
F012 F013 F014 F015 F016 F543 F730 G010 G019 G020
G021 G029 G034 G036 G038 G040 G100 G111 G112 G221
G299 G552 G553 G562 G563 H1 H181 H2 H201 H212
H401 H421 H541 H542 H581 H582 H592 H602 H661 H7
H720 H721 H724 H725 J522 K0 L640 L699 L7 L721
L910 L922 M1 M116 M126 M129 M132 M133 M134 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M271 M272 M273
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321
M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M343 M344 M383
M391 M392 M412 M512 M520 M521 M530 M531 M532 M540
M541 M640 M650 M782 M904 M905 Q121 Q338 Q343 Q344
Q349 Q454 R043 W003 W030 W323 W336

Ring Index

00090 02933

Markush Compounds

200063-17704-K 200063-17704-M

Chemical Indexing M4 *08*

Fragmentation Code

C106 F010 F012 F019 F020 F029 F111 F199 G001 G002

G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022 G029 G040
 G100 G112 G113 G221 G299 H1 H103 H142 H143 H602
 H608 H641 H642 H7 H724 K0 L7 L730 M1 M121
 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M132 M135 M139 M150
 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M273 M283 M315
 M321 M332 M344 M413 M414 M510 M520 M521 M522 M532
 M533 M540 M640 M650 M782 M904 M905 Q121 Q338 Q343
 Q344 Q349 Q454 R043 W003 W030 W323 W336
 Markush Compounds
 200063-17705-K 200063-17705-M

Chemical Indexing M4 *09*

Fragmentation Code

C108 C116 D013 D019 D021 D023 D029 D120 D199 D320
 D399 F012 F014 F016 F019 F121 F199 F220 F299 G010
 G013 G019 G036 G037 G100 G113 G552 G562 H541 H542
 H543 H602 H661 H7 H720 H721 H724 H725 K0 L7
 L730 M1 M113 M119 M126 M129 M132 M133 M134 M139
 M210 M211 M212 M240 M272 M280 M281 M282 M283 M311
 M312 M313 M315 M321 M322 M332 M342 M343 M344 M412
 M413 M510 M512 M520 M522 M533 M540 M541 M640 M650
 M782 M904 M905 Q121 Q338 Q343 Q344 Q349 Q454 R043
 W003 W030 W323 W336

Markush Compounds

200063-17706-K 200063-17706-M

Chemical Indexing M4 *10*

Fragmentation Code

C106 G010 G013 G019 G020 G021 G022 G029 G040 G100
 G112 G113 G221 G299 H1 H102 H103 H143 K0 L7
 L730 M1 M121 M122 M124 M129 M132 M143 M149 M150
 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M273 M283 M311
 M321 M343 M414 M510 M520 M533 M540 M640 M650 M782
 M904 M905 Q121 Q338 Q343 Q344 Q349 Q454 R043 W003
 W030 W323 W336

Markush Compounds

200063-17707-K 200063-17707-M

Chemical Indexing M3 *11*

Fragmentation Code

F012 F014 F016 F580 G013 G100 H5 H541 H6 H602
 H609 H686 H689 H8 M1 M113 M210 M211 M272 M281
 M311 M322 M344 M353 M392 M413 M510 M521 M531 M540
 M782 M904 M905 Q121 Q338 Q344 Q349 Q454 R043

Ring Index

00212

Specific Compounds

A0EQPK A0EQPM

Chemical Indexing M3 *12*

Fragmentation Code

B405 B505 B720 B744 B760 B805 B831 G010 G012 G019
G020 G021 G029 G040 G100 G111 G112 G113 G221 G299
H181 H601 H608 H609 H641 H642 H643 L722 M121 M122
M124 M129 M144 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233
M250 M273 M280 M281 M282 M283 M320 M411 M510 M520
M530 M531 M532 M533 M540 M620 M630 M650 M772 M782
M904 M905 Q121 Q338 Q344 Q349 Q454 R043

Markush Compounds

200063-17702-K 200063-17702-M

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1160U; 1386U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; D12 D10 D51*R ; P0000 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999
M2073 ; S9999 S1434

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q8673*R Q8606 ; Q9999 Q8800 Q8775 ;
Q9999

Q8322 Q8264 ; Q9999 Q7454 Q7330 ; Q9999 Q7818*R ; K9676*R

Polymer Index [1.3]

018 ; B9999 B4988*R B4977 B4740

Polymer Index [1.4]

018 ; A999 A179 A157

Polymer Index [2.1]

018 ; G0022*R D01 D51 D53 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506
; H0000 ; H0011*R ; S9999 S1434

Polymer Index [2.2]

018 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q8673*R Q8606 ; Q9999 Q8800 Q8775 ;
Q9999

Q8322 Q8264 ; Q9999 Q7454 Q7330 ; Q9999 Q7818*R ; K9676*R

Polymer Index [2.3]

018 ; ND03

Polymer Index [2.4]

018 ; C999 C077 C000

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-116133

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-322727

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-72466

(P2002-72466A)

(43) 公開日 平成14年3月12日 (2002. 3. 12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 0 5 2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 4 J 0 1 1
7/027		7/027	
7/029		7/029	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2000-368413 (P2000-368413)
(22) 出願日 平成12年12月4日 (2000. 12. 4)
(31) 優先権主張番号 特願2000-180983 (P2000-180983)
(32) 優先日 平成12年6月16日 (2000. 6. 16)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 浦野 年由
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72) 発明者 ▲鶴▼谷 泰之
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(74) 代理人 100103997
弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 近赤外レーザー露光用光重合性組成物、光重合性平版印刷版及び印刷版の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高感度で、可視画性に優れた近赤外レーザー用光重合性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) エチレン性不飽和化合物、(B) ポリメチン鎖を介して複素環が結合した構造のシアニン系増感色素カチオン及び/又はフタロシアニン系増感色素、(C) 有機硼素アニオン及び/又はハロメチル基含有化合物、を含有する近赤外レーザー露光用光重合性組成物において、該組成物が (D) 450~650 nm に吸収極大を有する着色染料を、1~3重量%含有することを特徴とする近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)エチレン性不飽和化合物、(B)ポリメチン鎖を介して複素環が結合した構造のシアニン系増感色素カチオン及び／又はフタロシアニン系増感色素、(C)有機硼素アニオン及び／又はハロメチル基含有化合物、を含有する近赤外レーザー露光用光重合性組成物において、該組成物が(D)450～650nmに吸収極大を有する着色染料を、1～3重量%含有することを特徴とする近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

【請求項2】 シアニン系増感色素カチオン及びフタロシアニン系増感色素の吸収ピークが、750～1200nmにあることを特徴とする請求項1に記載の光重合性組成物。

【請求項3】 着色染料が塩基性染料である請求項1又は2に記載の光重合性組成物。

【請求項4】 着色染料がトリフェニルメタン系染料である請求項1～3のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項5】 波長750～1200nm、光強度密度 $9.5 \times 10^3 \text{ W}$ 以上のレーザー露光用である請求項1～4のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項6】 光重合性組成物が、800～850nm又は900～1100nmに発振波長を有するレーザーで画像形成可能な最小露光量が 100 mJ/m^2 以下である、ことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項7】 支持体上に、請求項1～6のいずれかに記載の光重合性組成物からなる層を有する光重合性平版印刷版。

【請求項8】 請求項7に記載の光重合性平版印刷版を750～1200nmに発振波長を有する近赤外レーザーで画像露光後、アルカリ現像液で現像することを特徴とする平版印刷版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合性組成物及び光重合性平版印刷版に関し、特に、近赤外レーザー光に対して高感度を示し、平版印刷版、印刷校正用カラーブーフ、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ用カラーフィルターレジスト、半導体素子の集積回路用フォトレジスト、配線板やグラビア製版用銅エッチングレジスト等に好適に用いられる光重合性組成物、光重合性平版印刷版及び平版印刷版の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、光重合性組成物の露光による画像形成方法として、例えば、エチレン性不飽和化合物と光重合開始剤系、或いは更に有機高分子結合材等からなる光重合性組成物の層を支持体表面に形成し、画像露光して露光部のエチレン性不飽和化合物を重合、硬化させた後、非露光部を溶解除去することにより硬化レリー

フ画像を形成する方法、露光により光重合性組成物層の支持体への接着強度に変化を起こさせた後、支持体を剥離することにより画像を形成する方法、及び、光重合性組成物層の光によるトナー付着性の変化を利用した画像形成方法等の各種の方法が知られており、その光重合開始剤としては、いずれも、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルケタール、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンジルケトン、或いはミヒラケトン等の、400nm以下の紫外線領域を中心とした短波長の光に対して感応し得るものが用いられていた。

【0003】一方、近年、画像形成技術の発展に伴い、可視領域の光に対して高感度を示す感光性材料が強く要請され、例えば、アルゴンイオンレーザーの488nmの発振ビームを用いたレーザー製版方式に対応して500nm前後迄感度域を拡張した光重合性組成物が多数提案され、更に、He-Neレーザーや半導体レーザーを用いたレーザー製版方式や、フルカラー画像の複製技法に対応して600nmを超える長波長領域の光に対する光重合性組成物の研究も活発化している。

【0004】しかしながら、従来の光重合開始剤の活性ラジカル発生能力は、500nm以上、とりわけ600nmを超えた波長の光に対しては、光励起エネルギーの低下に伴って急激に感応性が減少することが知られており、このような長波長領域の光に対して従来より提案されている光重合性組成物は、いずれも感度的に満足できるものではなかった。

【0005】これに対して、半導体レーザーの著しい進歩によって750～1200nmの長波長領域の近赤外レーザー光源を容易に利用できるようになったことに伴い、該レーザー光を用いた画像形成方法が目ざされ、例えば、光重合開始剤系として、硼素アニオン含有塩色素を含有する光重合性組成物(例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平5-5988号、特開平5-197069号、各公報参照。)、特定のシアニン系色素とs-トリアジン系化合物とを含有する光重合性組成物(例えば、特開平4-31863号公報参照。)、特定のスクアリウム系色素とs-トリアジン系化合物とを含有する光重合性組成物(例えば、特開平6-43633号公報参照。)等の層を支持体上に形成した光重合性感光性材料が提案されている。

【0006】ところで、光重合性組成物に可視画性を持たせるために450～650nmに吸収極大を有する着色剤(顔料や染料)を含有することが従来から行われている。しかしながら、従来から広く提案されている可視レーザー、特に500nm前後のレーザー用の光重合性組成物においては、かかる波長に吸収極大を有する染料を含有させることにより光重合性組成物の感度が著しく低下するため、具体的には、該染料を0.1～0.2重量%といった少量で用いるか、顔料を用いるのが一般的

であった。この場合、染料の含有量が少量では実用上可視画性に劣る問題があり、一方、顔料を使用する場合には、分散性が不良となることがあり、分散剤を選択する等、製造上、問題があった。一方、近赤外線露光に適した光重合性組成物に着色剤を含有することも知られており、例えば、特開平10-195119号公報には、特定のウレタン化合物、色素カチオン及び特定のホウ素アニオンを含有する光重合性組成物の任意成分として、顔料、染料などの着色剤を0.1~20%含有できることが記載されているが、具体的に着色剤を含有する例は示されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、近赤外領域の光に対して高感度を維持しつつ、可視画性に優れ、分散等の製造上の問題がなく、取り扱い性に優れた光重合性組成物、及び支持体上に該光重合性組成物からなる層を有する感光性平版印刷版を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討の結果、特定近赤外レーザー露光用の光重合性組成物においては、450~650nmに吸収極大を有する染料をある範囲であれば比較的多量に含有しても、感度の大きな低下を引き起こすことなく可視画性が良好となるとともに、分散等の処理が不要でかつ顔料の凝集等の問題もないため安定性も良好となることを見出し、本発明に到達した。

【0009】即ち、本発明の要旨は、(A)エチレン性不飽和化合物、(B)ポリメチン鎖を介して複素環が結合した構造のシアニン系増感色素カチオン及び/又はフタロシアニン系増感色素、(C)有機硼素アニオン及び/又はハロメチル基含有化合物、を含有する近赤外レーザー露光用光重合性組成物において、該組成物が(D)450~650nmに吸収極大を有する着色染料を、1~3重量%含有することを特徴とする近赤外レーザー露光用光重合性組成物に存する。

【0010】他の要旨は、支持体上に上記光重合性組成物からなる層を有する光重合性平版印刷版に存する。更に他の要旨は、該光重合性平版印刷版を750~1200nmに発振波長を有する近赤外レーザーで画像露光後、アルカリ現像液で現像することを特徴とする平版印刷版の製造方法に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の光重合性組成物を構成する(A)成分のエチレン性不飽和化合物は、光重合性感光性組成物が活性光線の照射を受けたときに、後述する(B)成分及び(C)成分を含む光重合開始系の作用により付加重合し、場合により架橋、硬化するような、ラジカル重合性のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体である。尚、ここで単量体の意味するところは、いわゆる重合体に相対する概念であって、狭義の単量体以外

にも二量体、三量体、その他いわゆるオリゴマーをも包含する概念である。

【0012】本発明におけるエチレン性不飽和化合物としては、エチレン性不飽和結合を1分子中に1個有する化合物、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸(尚、以降、「アクリル」及び「メタクリル」を纏めて「(メタ)アクリル」と言う場合がある。)、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸、及びそのアルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン等、であつてもよい。但し、重合性、架橋性、及び、それに伴う露光部と非露光部の現像液溶解性の差異を拡大できる観点から、エチレン性不飽和結合を1分子中に2個以上有する化合物が好ましい。

【0013】かかるエチレン性不飽和化合物としては、(a)不飽和カルボン酸と脂肪族ポリヒドロキシ化合物とのエステル類、(b)アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基含有ホスフェート類、(c)ウレタン(メタ)アクリレート類、(d)エポキシ(メタ)アクリレート類等が挙げられる。

【0014】不飽和カルボン酸と脂肪族ポリヒドロキシ化合物とのエステル類(a)としては、前記の如き不飽和カルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物とのエステル類があり、具体的には、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)

10

20

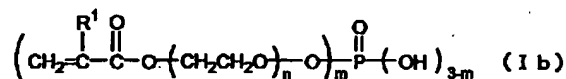
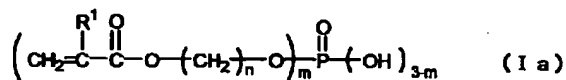
30

40

50

アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、及び同様のクロトネート、イソクロトネート、マレエート、イタコネート、シトラコネート等が挙げられる。

【0015】アクリロイルオキシ基又はメタクリロイル*



【0017】〔式(Ia)及び(Ib)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、nは1~25の整数、mは1、2、又は3である。〕

ここで、nは1~10、特に1~4であるのが好ましく、これらの具体例としては、例えば、メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシエチル)ホスフェート、メタクリロイルオキシエチレングリコールホスフェート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いても混合物として用いてもよい。

【0018】ウレタン(メタ)アクリレート類(c)としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート等のポリイソシアネート化合物と、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタントリ(メタ)アクリレート等の不飽和ヒドロキシ化合物とのウレタン(メタ)アクリレート類があり、具体的には、例えば、ヘキサメチレンビス〔(メタ)アクリロイルオキシメチルウレタン〕、ヘキサメチレンビス〔(メタ)アクリロイルオキシエチルウレタン〕、ヘキサメチレンビス〔トリリス〔(メタ)アクリロイルオキシメチル〕メチルウレタン〕、ヘキサメチレンビス〔トリリス〔(メタ)アクリロイルオキシメチル〕エチルウレタン〕等が挙げられる。

【0019】エポキシ(メタ)アクリレート類(d)としては、例えば、(ポリ)エチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)テトラメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ペンタメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ネオペンチル

*オキシ基含有ホスフェート類(b)としては、その構造中に(メタ)アクリロイルオキシ基を有するホスフェート化合物であれば特に限定されないが、特に、下記一般式(Ia)又は(Ib)で表されるものが好ましい。

【0016】

【化1】

※グリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ヘキサメチレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、(ポリ)ソルビトールポリグリシジルエーテル等のポリエポキシ化合物と、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物とのエポキシ(メタ)アクリレート類が挙げられる。

【0020】更に、上記以外のエチレン性不飽和化合物としては、例えば、ヒドロキノンジ(メタ)アクリレート、レゾルシンジ(メタ)アクリレート、ピロガロールトリ(メタ)アクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル類、エチレングリコールの(メタ)アクリロイルエチレンオキシド付加物、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの(メタ)アクリロイルジエチレンオキシド付加物等の(メタ)アクリルヒドロキシ化合物類、及び、エチレングリコールと(メタ)アクリル酸とフタル酸との縮合物、ジエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とマレイン酸との縮合物、ペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸とテレフタル酸との縮合物、ブタンジオールとグリセリンと(メタ)アクリル酸とアジピン酸との縮合物等のポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸と多価カルボン酸との縮合物類が挙げられる。更に、前記の如き不飽和カルボン酸と、メチレンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ポリアミン化合物とのアミド類、具体的には、例えば、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス(メタ)アクリルアミド、ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0021】上記の中で、(メタ)アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類を含有するのが好ましく、光重合性組成物の一成分としての前記エチレン性不飽和化合物全体に占める前記(メタ)アクリロイルオキシ基含有ホ

スフェート類の含有量は、1～60重量%、特に2～40重量%であるのが好ましい。この範囲においては、感光層としての露光感度、耐刷性が向上すると共に、現像性（非画線部の汚れ）が改善される。又、ウレタン（メタ）アクリレート類を含有するのが好ましく、光重合性組成物の一成分としての前記エチレン性不飽和化合物全体に占める前記ウレタン（メタ）アクリレート類の含有量は、10～60重量%、特に20～50重量%であるのが好ましい。この範囲においては、特に感光層としての耐刷性が向上する。

【0022】本発明の光重合性組成物を構成する（B）成分のうち、シアニン系増感色素カチオンは、ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造のものであり、フタロシアニン色素は、（アザ）ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造のものであるが、これらは、波長域750～1200nmの近赤外線領域に吸収ピークを有するのが特に有効である。これらのシアニン系増感色素カチオン及びフタロシアニン増感色素は、前記波長域の光を効率よく吸収し、その光励起エネルギーを後述する（C）成分の有機硼素アニオン又はハロメチル基含有化合物に伝え、該（C）成分を分解し、（A）成分の前記エチレン性不飽和化合物の重合を誘起する活性ラジカルを発生させる増感機能を有する一方、紫外線領域の光*

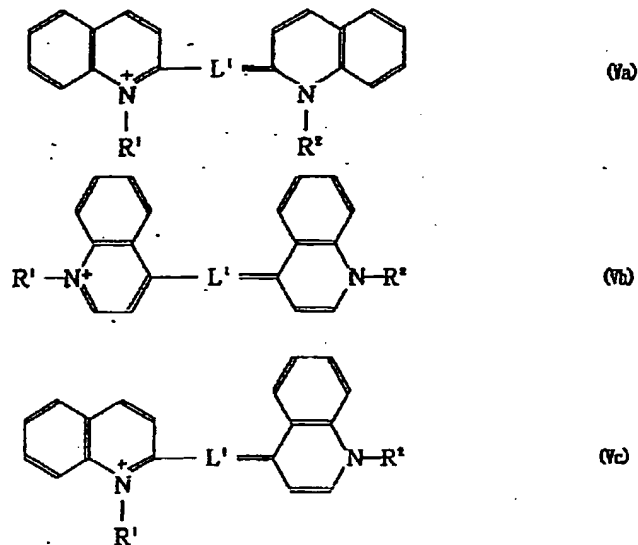
*は殆ど吸収しないか、吸収しても実質的に低応であり、白色蛍光灯に含まれるような弱い紫外線によっては組成物を変成させる作用の少ない化合物である。

【0023】本発明において、これらのシアニン系色素カチオンとしては、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等を含む複素環がポリメチン（ $-\text{CH}=\text{CH}-$ ） n 鎖で結合された、広義の所謂シアニン系色素カチオンであって、具体的には、例えば、キノリン系（所謂、シアニン系）、インドール系（所謂、インドシアニン系）、ベンゾチアゾール系（所謂、チオシアニン系）、イミノシクロヘキサジエン系（所謂、ポリメチン系）、ビリリウム系、チアビリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等の色素カチオンが挙げられ、中で、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、イミノシクロヘキサジエン系、ビリリウム系、チアビリリウム系の色素カチオンが好ましい。尚、ここでシアニン系色素カチオンは、分子内塩を形成する場合も含む。

【0024】本発明においては、前記シアニン系色素カチオンの中で、キノリン系色素カチオンとしては、特に、下記一般式（Va）、（Vb）、又は（Vc）で表されるものが好ましい。

【0025】

【化2】



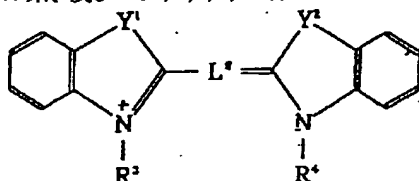
【0026】（式（Va）、（Vb）、及び（Vc）中、 R^1 及び R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^1 は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示し、該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4～7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成して※50

※いてもよく、キノリン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。]

【0027】ここで、式（Va）、（Vb）、及び（Vc）中の R^1 及び R^2 がアルキル基であるときの炭素数は通常1～15、好ましくは1～5、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常2～15、好ましくは2～5であり、それらにおける置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 L^1 における置換基としては、アルキル基、アミ

ノ基、ハロゲン原子、アリールメルカプト基又は複素芳香族メルカプト基等が挙げられ、キノリン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0028】又、インドール系、及びベンゾチアゾール*



(VI)

【0030】〔式(VI)中、Y¹及びY²は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、R³及びR⁴は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、L²は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示し、該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4

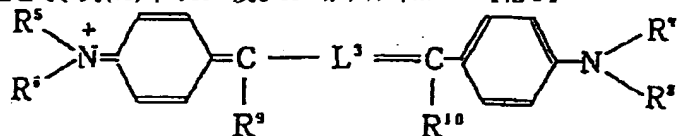
※ル基であるときの炭素数は通常1~15、好ましくは1~5、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常2~15、好ましくは2~5であり、それらにおける置換基としては、アルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、L²における置換基としては、アルキル基、アミノ基、アリールメルカプト基、複素芳香族メルカプト基又はハロゲン原子等が挙げられ、ベンゼン環における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0032】又、イミノシクロヘキサジエン系色素カチオンとしては、特に、下記一般式(VII)で表されるものが好ましい。

【0033】

【化4】

【0031】ここで、式(VI)中のR³及びR⁴がアルキ※



(VII)

【0034】〔式(VII)中、R⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸は各々独立して、アルキル基を示し、R⁹及びR¹⁰は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、又はチエニル基を示し、L³は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4~7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、キノ

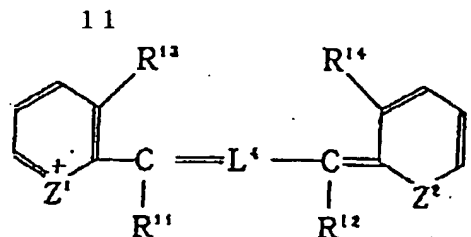
★15であり、R⁹及びR¹⁰として具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基等が挙げられ、それらの置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、L³における置換基としては、アルキル基、アミノ基、アリールメルカプト基、複素芳香族メルカプト基又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0035】ここで、式(VII)中のR⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸がアルキル基であるときの炭素数は通常1~15、好ましくは1~5であり、R⁹及びR¹⁰がアリール基であるときの炭素数は通常6~20、好ましくは6~★

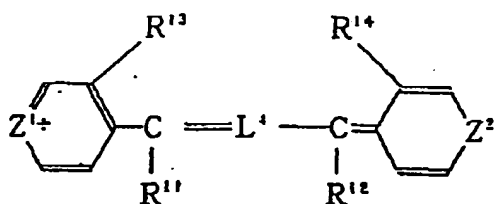
【0036】又、ビリリウム系、及びチアビリリウム系色素カチオンとしては、特に、下記一般式(VIIIa)、(VIIIb)、又は(VIIIc)で表されるものが好ましい。

【0037】

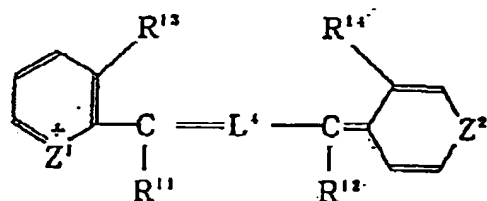
【化5】



(VIIa)



(VIIb)



(VIIc)

【0038】〔式(VIIa)、(VIIb)、及び(VIIc)中、Z¹及びZ²は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示し、R¹¹、R¹²、R¹³、及びR¹⁴は各々独立して、水素原子又はアルキル基、又は、R¹¹とR¹³、及びR¹²とR¹⁴が互いに連結して炭素数5又は6のシクロアルケン環を形成していてもよく、L⁴は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数4〜7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、ビリリウム環及びチアビリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。〕

【0039】ここで、式(VIIa)、(VIIb)、及び(VIIc)中のR¹¹、R¹²、R¹³、及びR¹⁴がアルキル基であるときの炭素数は通常1〜15、好ましくは1〜5であ*

り、L⁴における置換基としては、アルキル基、アミノ基、アリールメルカプト基、複素芳香族メルカプト基又はハロゲン原子等が挙げられ、ビリリウム環及びチアビリリウム環における置換基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

【0040】以上、前記一般式(Va〜c)で表されるキノリン系色素カチオン、前記一般式(VI)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素カチオン、前記一般式(VII)で表されるイミノシクロヘキサジエン系色素カチオン、及び前記一般式(VIIIa〜c)で表されるビリリウム系又はチアビリリウム系色素カチオンの中で、本発明においては、前記一般式(VI)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素カチオンが特に好ましい。これら各シアニン系色素カチオンの具体例を以下に示す。但し(VI-11)は分子内塩を形成している例である。

【0041】

【化6】

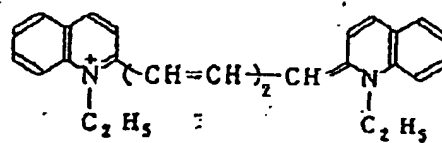
(8)

特開2002-72466

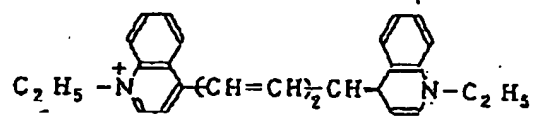
13

14

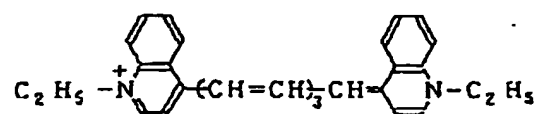
(V-1)



(V-2)



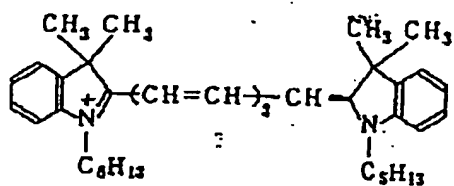
(V-3)



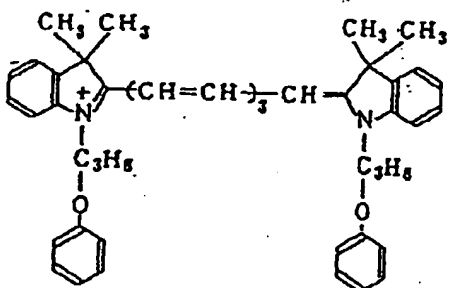
【0042】

* * 【化7】

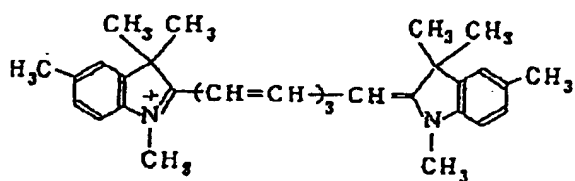
(VI-1)



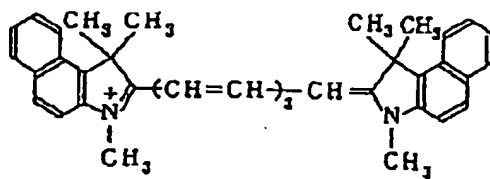
(VI-2)



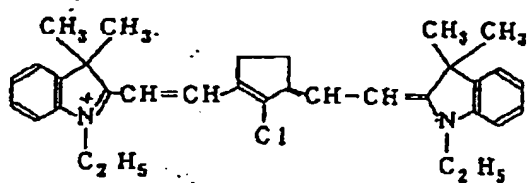
(VI-3)



(VI-4)

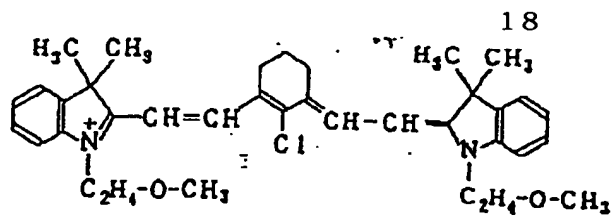


(VI-5)

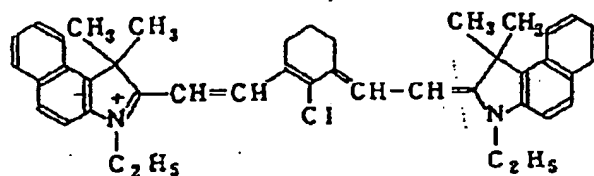


17

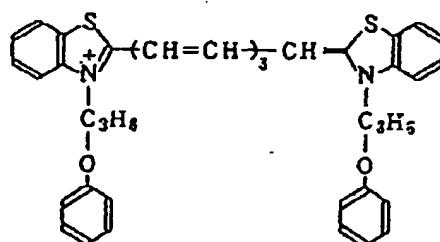
(VI-6)



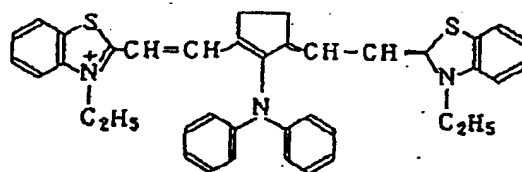
(VI-7)



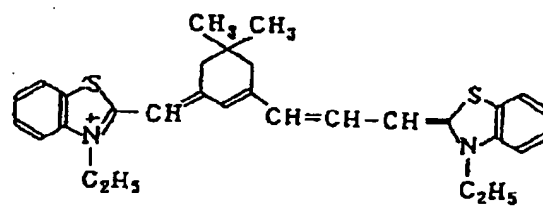
(VI-8)



(VI-9)



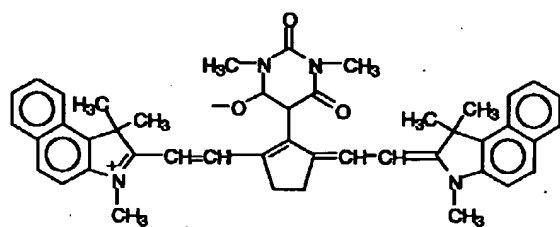
(VI-10)



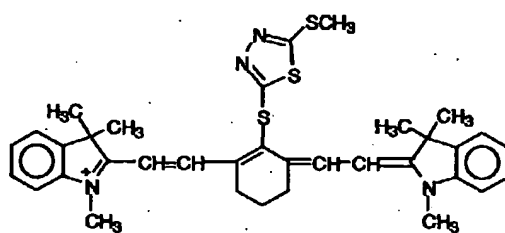
【0044】

* * 【化9】

(VI-11)

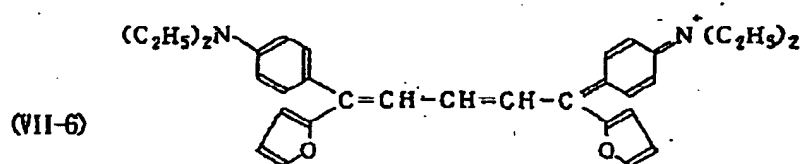
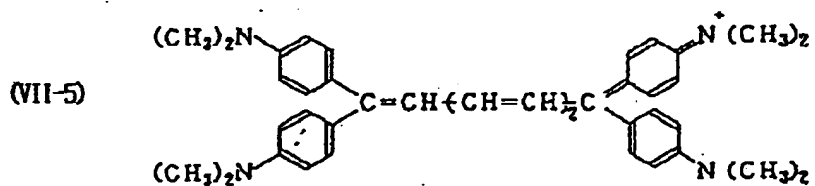
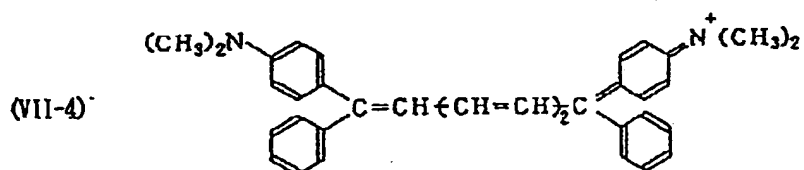
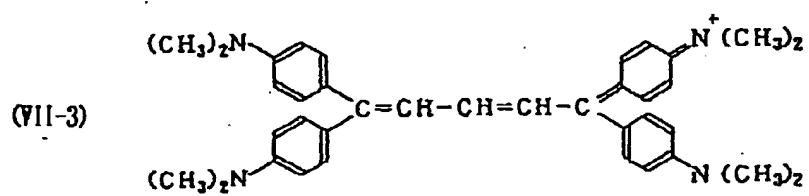
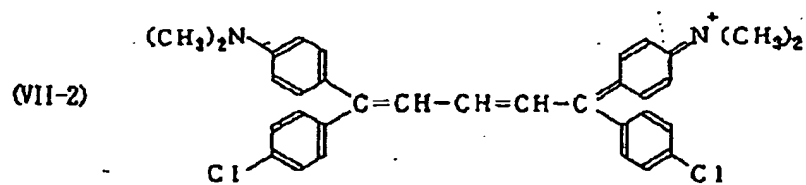
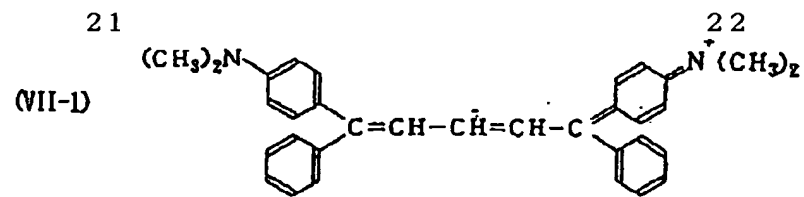


(VI-12)

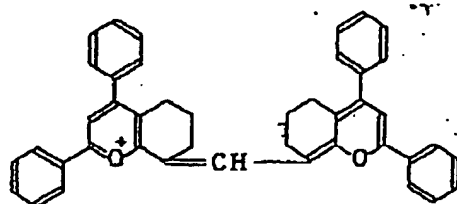


【0045】

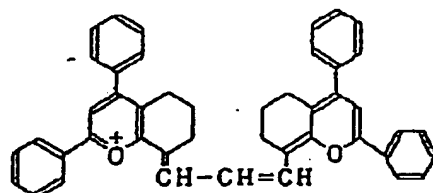
* 20 * 【化10】



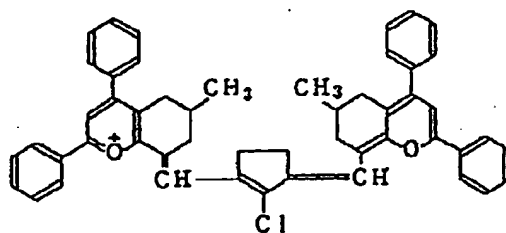
(VIII-1)



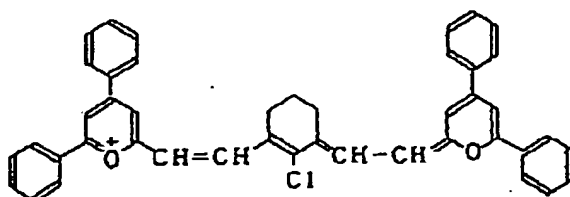
(VIII-2)



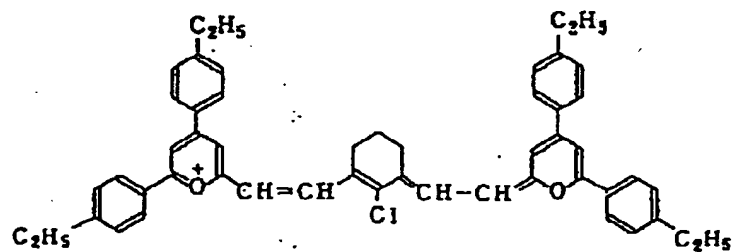
(VIII-3)



(VIII-4)

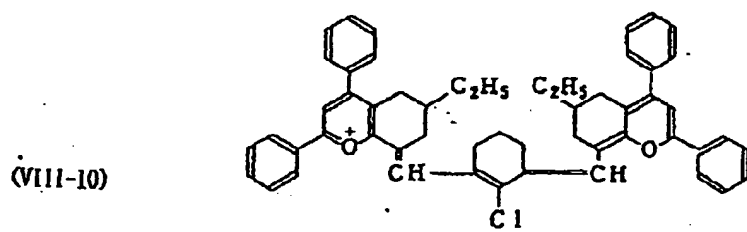
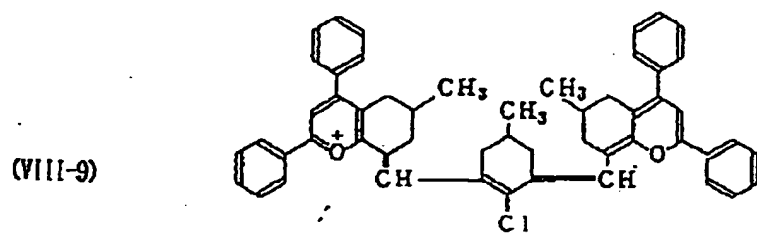
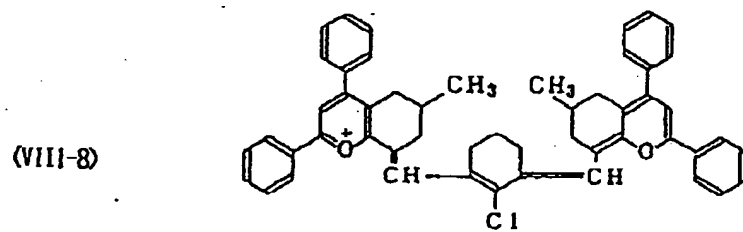
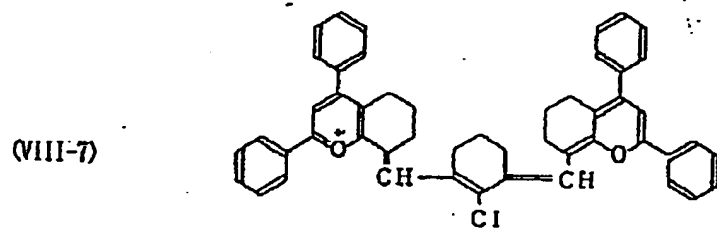
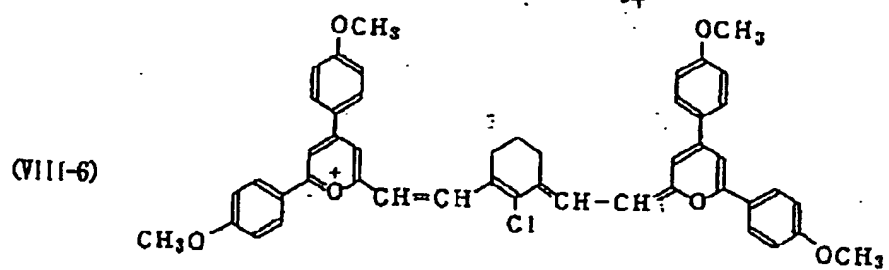


(VIII-5)



25

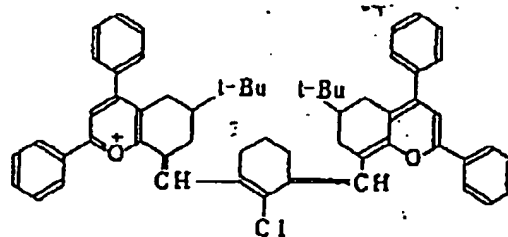
26



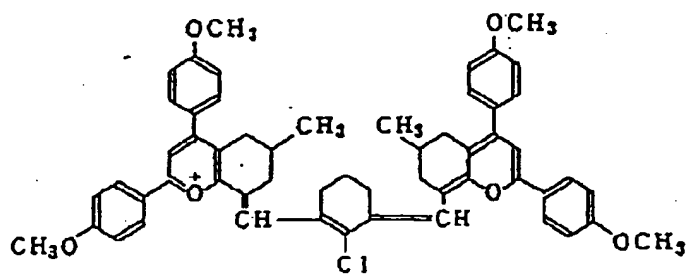
【0048】

* * 【化13】

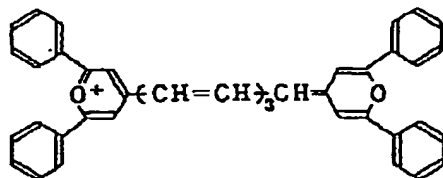
(VIII-11)



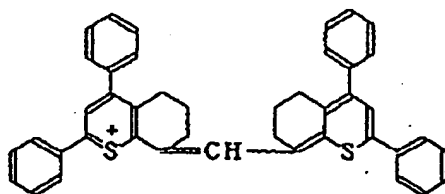
(VIII-12)



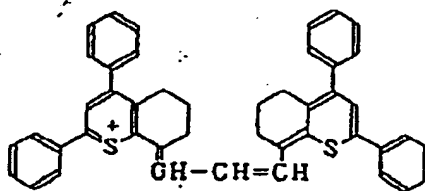
(VIII-13)



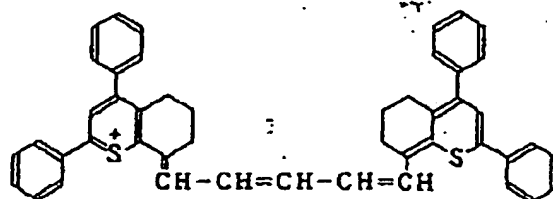
(VIII-14)



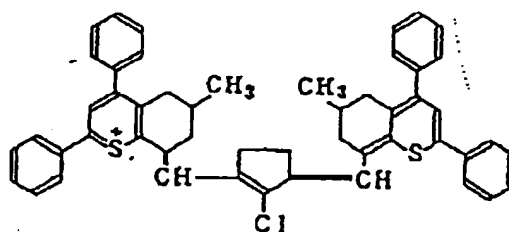
(VIII-15)



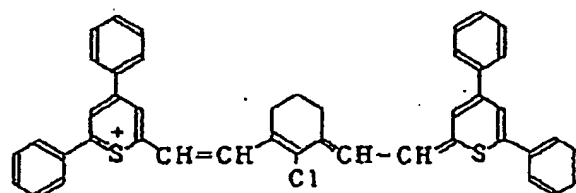
(VIII-16)



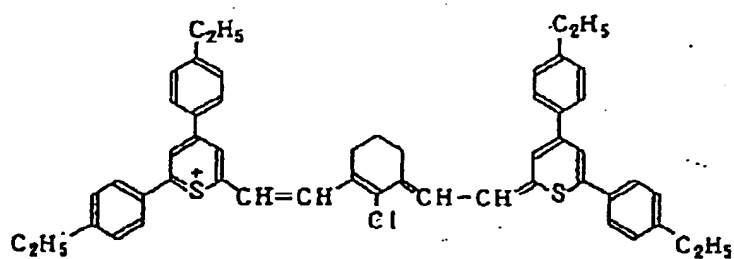
(VIII-17)



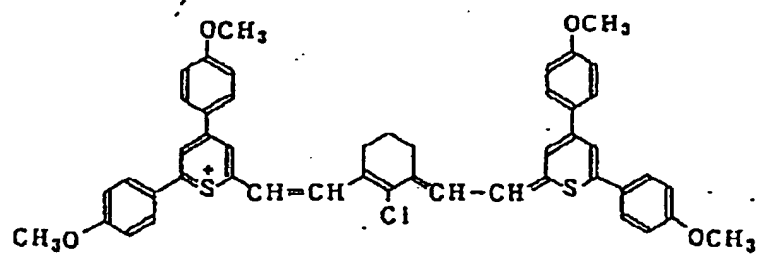
(VIII-18)



(VIII-19)



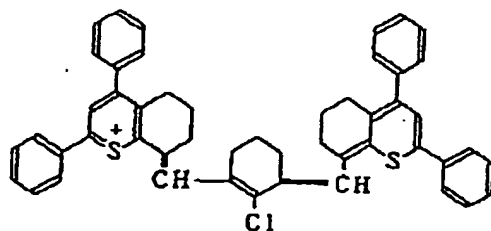
(VIII-20)



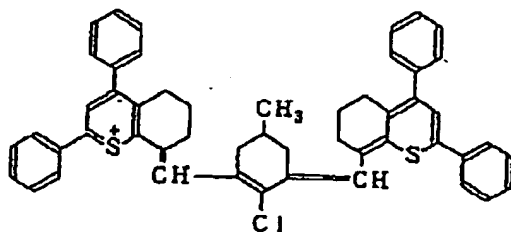
【0050】

40【化15】

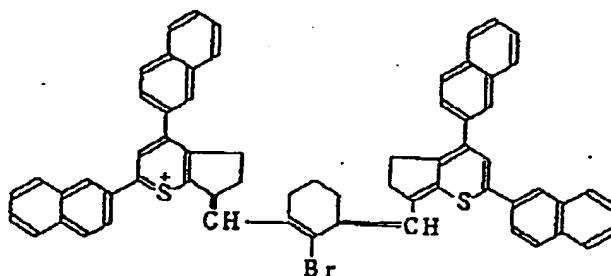
(VIII-21)



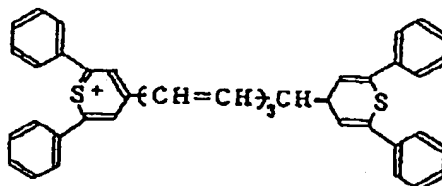
(VIII-22)



(VIII-23)



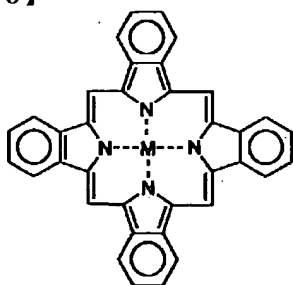
(VIII-24)



【0051】又、フタロシアニン系増感色素としては、下記一般式で表わされるのが好ましい。

【0052】

【化16】



(IX)

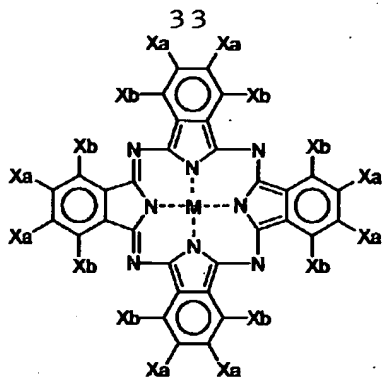
【0053】(式 (IX) 中、Mは水素原子SnCl₂、Zn、Cu、Al、Niのいずれかを表わし、ベンゼン環はそれぞれのo-位又はm-位にアルコキシ基、アルキルチオキシ基、アリールオキシ基、アリールチオキシ*50

*基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を置換基としていてもよく、さらに、フェニル環は、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。)

ここで式 (IX) 中、MとしてはZn、SnCl₂が好ましく、ベンゼン環状の置換基としてはC₁~10のアルコキシ基、C₁~10のアルキルチオキシ基、C₁~10のアリールオキシ基、C₁~10のアリールチオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、特にベンゼン環のm-位に置換基を有するものが有機溶剤への溶解性に優れ好ましい。フタロシアニン系増感色素の具体例を下記に示す。

【0054】

【化17】

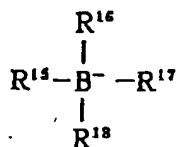


	Xa	Xb	M
IX-1	-SC ₄ H _{9-n}	F	SnCl ₂
IX-2	-SC ₄ H _{9-n}	-SC ₄ H _{9-n}	SnCl ₂
IX-3	-SPh	F	SnCl ₂
IX-4	-SPh	-SPh	SnCl ₂

* Ph は、フェニル基を示す。

20

*



(X)

【0057】〔式(X)中、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、及びR¹⁸は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は複素環基を示し、これらは互いに連結して環状構造を形成していてもよく、これらのうち少なくとも一つは置換基を有していてもよいアルキル基である。〕

【0058】ここで、式(X)中のR¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、及びR¹⁸がアルキル基であるときの炭素数は通常1~15、好ましくは1~5、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常2~15、好ましくは2~5、アリール基であるときの炭素数は通常6~20、好ましくは6~15、複素環基であるときの炭素数は通常4~20、好ましくは4~15であり、それらにおける置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、トリメチルシリル基等が挙げられる。中でも、R¹⁵~R¹⁷が独立にハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基であり、R¹⁸が炭素数1~6のアルキル基であるのが好ましい。

【0059】これらの有機硼素アニオンとしては、具体※50

*【0055】本発明の光重合性組成物を構成する(C)成分の有機硼素アニオンは、(B)成分のシアニン系増感色素カチオン又はフタロシアニン系増感色素との共存下で光照射された時に活性ラジカルを発生するラジカル発生剤であって、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特許第2764769号等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech'98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載のものが挙げられるが、特に、下記一般式(X)で表されるものが好ましい。

【0056】

【化18】

※的には、例えば、n-ブチル-メチル-ジフェニル硼素アニオン、n-ブチル-トリフェニル硼素アニオン、n-ブチル-トリス(2,4,6-トリメチルフェニル)硼素アニオン、n-ブチル-トリス(p-メトキシフェニル)硼素アニオン、n-ブチル-トリス(p-フルオロフェニル)硼素アニオン、n-ブチル-トリス(m-フルオロフェニル)硼素アニオン、n-ブチル-トリス(2,6-ジフルオロフェニル)硼素アニオン、n-ブチル-トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)硼素アニオン、n-ブチル-トリス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)硼素アニオン、n-ブチル-トリス(p-クロロフェニル)硼素アニオン、n-ブチル-トリス(トリフルオロメチル)硼素アニオン、n-ブチル-トリス(2,6-ジフルオロ-3-ヒロリルフェニル)-硼素アニオン等が挙げられる。

【0060】本発明において、前記(B)成分のシアニン系色素カチオンと前記(C)成分の有機硼素アニオンを光重合性組成物中に存在させるには、(イ)前記シアニン系色素カチオンと前記有機硼素アニオンとの塩を配合する方法、又は、(ロ)前記シアニン系色素カチオンと適宜選択した対アニオンとの塩(分子内塩の場合を含

35

む)と、前記有機硼素アニオンと適宜選択した対カチオンとの塩とを配合する方法等による。

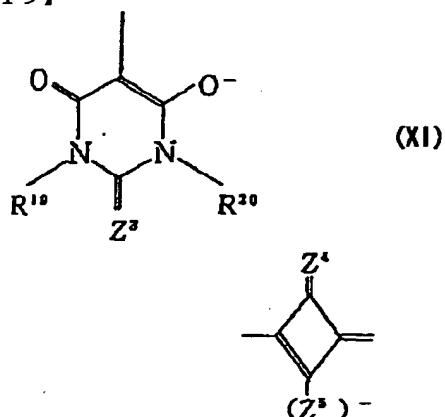
【0061】又、前記(B)成分のフタロシアニン系増感色素と前記(C)成分の有機硼素アニオンを光重合性組成物中に存在させるには、フタロシアニン系増感色素と、前記有機硼素アニオンと適宜選択した対カチオンとの塩とを配合する方法等による。

【0062】ここで、対アニオンとしては、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、及び、 BF_4^- 、 BCl_4^- 等の無機硼素アニオン等の無機酸アニオン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、酢酸等の有機酸アニオンを挙げることができる。

【0063】又、分子内塩を形成する場合は、前記一般式(Va~c)、(VI)、(VII)、及び(VIIa~c)における L^1 、 L^2 、 L^3 、及び L^4 のポリメチン鎖の置換基として、下記一般式(X)で表されるバルビツル酸アニオン基又はチオバルビツル酸アニオン基を有することにより分子内塩を形成しているものが好ましい。

【0064】

【化19】



【0069】〔式(XI)中、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 Z^7 、及び Z^8 は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示す。〕

【0070】又、対カチオンとしては、例えば、アルカリ金属カチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン等のオニウム化合物、及び、ピリリウムカチオン、チアピリリウムカチオン、インドリウムカチオン等を挙げることができるが、テトラアルキルアンモニウム等の有機アンモニウムカチオンが好ましく、特に炭素数1~6のアルキル基のテトラアルキルアンモニウムカチオンが※

36

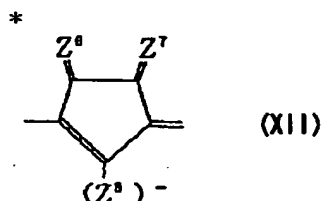
*【0065】〔式(XI)中、 Z^3 は酸素原子又は硫黄原子を示し、 R^{19} 及び R^{20} は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示す。〕

【0066】ここで、式(XI)中の R^{19} 及び R^{20} がアルキル基、アルコキシ基であるときの炭素数は通常1~15、好ましくは1~5、アルケニル基であるときの炭素数は通常2~15、好ましくは2~5であるが、アルキル基であるのが好ましく、そのアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基等が挙げられる。

【0067】又、(B)成分がシアニン系増感色素である場合、有機硼素アニオン以外の対アニオンとして、前記一般式(Va~c)、(VI)、(VII)、及び(VIIa~c)における L^1 、 L^2 、 L^3 、及び L^4 のポリメチン鎖中に、下記一般式(XI)で表されるスクエア酸アニオン基又はチオスクエア酸アニオン基、クロコン酸アニオン基又はチオクロコン酸アニオン基を形成して分子内塩を形成しているものも好ましい。

【0068】

【化20】

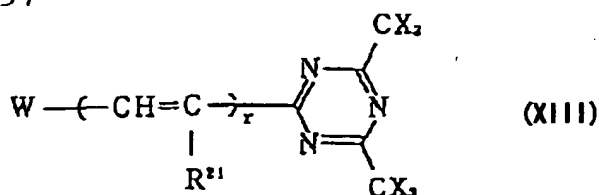


※好ましい。

【0071】本発明において、(C)成分のハロメチル基含有化合物は、(B)成分の前記シアニン系増感色素カチオン又はフタロシアニン系増感色素との共存下で光照射されたときに、活性ラジカルを発生するラジカル発生剤であって、少なくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン化合物が好ましく、下記一般式(XIII)で表されるものが特に好ましい。

【0072】

【化21】



【0073】〔式(XIII)中、Xはハロゲン原子を示し、Wは置換基を有していてもよいアリール基又は複素環基を示し、R²¹は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアリール基を示し、rは0～2の整数である。〕

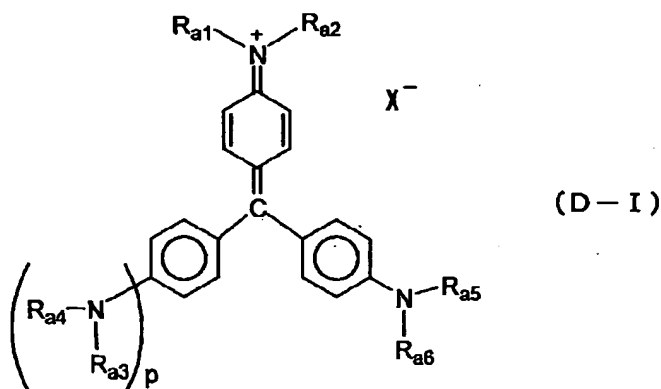
【0074】これらのs-トリアジン化合物としては、具体的には、例えば、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(α,α,β-トリクロロエチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2,4-ブタジエニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-

*-トリアジン、2-ベンジルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス(トリプロモメチル)-s-トリアジン等が挙げられ、中でも、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2,4-ブタジエニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が経時安定性に優れ好ましい。

【0075】本発明(D)成分の450～650nmに吸収極大ピークを有する着色染料としては、塩基性染料、反応性染料、酸性染料、直接染料が挙げられるが、着色染料添加の際、650～1200nmレーザー露光における感度の低下が少ないという本発明の効果の点で特に塩基性染料が好ましく、中でも発色性に優れたトリフェニルメタン系染料が特に好ましい。具体的には、下記一般式(D-I)で表わされる染料である。

【0076】

【化22】



【0077】(式(D-I)中、X⁻は、対アニオンを※素原子、アルキル基、アリール基を表わし、ベンゼン環表わし、R_{a1}～R_{a6}は同じでも異なってもよく、水※50は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つ

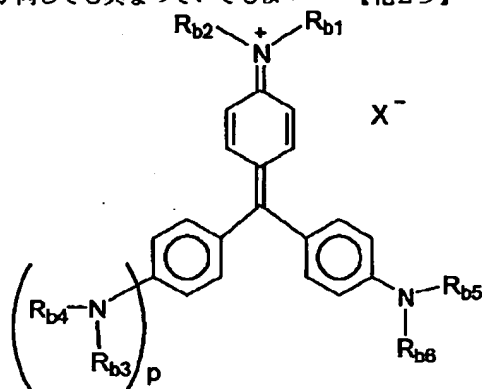
の置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。pは0又は1を表わす。)

好ましくは、 X^- が Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 及び BCl_4^- 、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、酢酸のいずれかであり、 $R_{a1} \sim R_{a6}$ が同じでも異なってもよい*

* $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、水素原子、フェニル基であり、ベンゼン環が縮合ベンゼン環を形成する時の縮合ベンゼン環がナフタレン環であり、pが0又は1である。これら(D-I)の具体例を以下に示す。

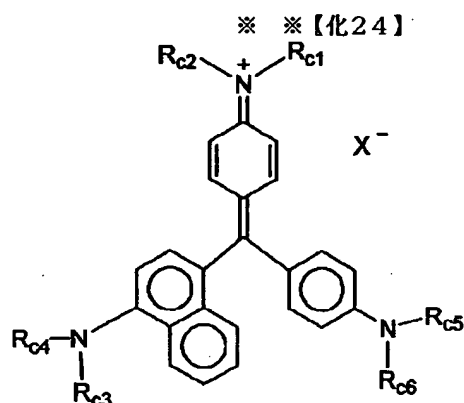
【0078】

【化23】



	X^-	R_{b1}	R_{b2}	R_{b3}	R_{b4}	R_{b5}	R_{b6}	p
D-1	Cl^-	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	0
D-2	Cl^-	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	0
D-3	HSO_3^-	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	1

【0079】



	X^-	R_{c1}	R_{c2}	R_{c3}	R_{c4}	R_{c5}	R_{c6}
D-4	Cl^-	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$
D-5	Cl^-	$-CH_3$	$-CH_3$	$-Ph$	$-H$	$-CH_3$	$-CH_3$

【0080】上記のトリフェニルメタン染料以外の本発明★水溶性染料として例示の染料が挙げられる。
 明の着色染料としては、特公平7-60268号公報に★50 【0081】前記(D)成分の450～650nmに吸

収極大を有する着色染料は、光重合性組成物全体に対して、1～3重量%の範囲で含有する必要がある。好ましくは、1.5～2.5重量%である。1重量%未満では、着色が不十分で可視性が劣り（現像後に明瞭な着色画像をうることができない）。一方、3重量%を越えると、750～1200nmのレーザー露光での感度低下を引き起こす。

【0082】前記(A)成分の光重合性組成物全体に占める割合は、後述する他の成分の含有もあって、20～80重量%であるのが好ましく、30～70重量%であるのが特に好ましい。

【0083】又、前記(B)成分の光重合性組成物全体に占める割合、及び、前記(C)成分の光重合性組成物全体に占める割合は、各々、0.05～20重量%であるのが好ましく、0.2～10重量%であるのが更に好ましい。これらの成分が前記範囲未満では、光重合性組成物として感度の低下を生じる傾向となり、前記範囲超過では、現像時に未露光部の残渣が生じ易い傾向となる。

【0084】尚、本発明の光重合性組成物には、前記成分以外に、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等の単独又は共重合体、並びに、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、アセチルセルロース等の有機高分子が結合材(E)成分として、光重合性組成物全体に占める割合として20～80重量%、特に30～70重量%の範囲で含有されているのが好ましい。

【0085】中でも、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の置換されていてもよい(メタ)アクリル酸エステルの少なくとも一種と(メタ)アクリル酸を共重合成分として含有する、分子内にカルボキシル基を含有する共重合体（以下、「カルボキシル基含有共重合体」と称する）が好ましい。

【0086】カルボキシル基含有共重合体の好ましい酸価の値は10～250KOH・mg/gであり、好ましいポリスチレン換算重量平均分子量（以下Mwと略す）は5,000から1,000,000である。更に好ましくは10,000から500,000である。これらの高分子結合材は、側鎖に不飽和結合を有する事が望ましく、前記の如きカルボキシル基含有共重合体にエポキシ基と不飽和基を併せ有する化合物を反応させた樹脂が挙げられる。

【0087】エポキシ基と不飽和基を併せ有する化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシ

ジル(メタ)アクリレート、 α -エチルグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジリソクロトネート、クロトニルグリシジリエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルモノグリシジルエステル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物、又は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0088】中でも、アリルグリシジリエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートが好ましく、さらに、好ましくは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートである。以上挙げたカルボキシル基と側鎖二重結合を併せ有する樹脂の好ましい分子量はMwで10000～1000000、好ましくは、20000～500000の範囲である。さらに、側鎖二重結合は主鎖モノマーユニット100に対して1～50、好ましくは5～40ユニット導入されているものが好ましい。

【0089】又、本発明の光重合性組成物には、必要に応じて、その他(F)成分として、(1)前記(B)成分と(C)成分を含む光重合開始剤系以外の重合開始剤成分として、チオール化合物、及びアミン化合物、(2)ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジベート、トリエチレングリコールジカプリレート等の可塑剤、(3)ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、p-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、 β -ナフトール等の熱重合防止剤、等が添加されていてもよい。

【0090】本発明の光重合性組成物は、通常、前記の各成分を適当な溶媒に溶解した溶液として支持体表面に塗布した後、加熱、乾燥させることにより、支持体表面に前記光重合性組成物の層が形成された光重合性平版印刷版とされる。尚、通常、前記光重合性組成物層の上には、酸素による重合禁止作用を防止するために、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、セルロース等の酸素遮断層が設けられる。

【0091】ここで、その溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテ

ル等のアロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ヒルビン酸エチル、エチルー2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシアロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶媒、或いはこれらの混合溶媒、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。溶媒の使用割合は、光重合性組成物の総量に対して、通常、重量比で1~20倍程度の範囲である。

【0092】又、その塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布、及びカーテン塗布等を用いることができる。塗布量は用途により異なるが、乾燥膜厚として、通常、3~70mg/dm²、好ましくは5~50mg/dm²、特に好ましくは10~30mg/dm²の範囲とする。尚、その際の乾燥温度としては、例えば、60~170℃程度、好ましくは70~150℃程度、乾燥時間としては、例えば、5秒~10分間程度、好ましくは10秒~5分間程度が採られる。

【0093】又、その支持体としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属又はそれらを主成分とした合金の板、それらの金属又は合金をメッキ又は蒸着した金属板、それらの金属箔を貼着した紙、上質紙、アート紙、剥離紙等の紙、ガラス、セラミックス等の無機物板、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、セルローストリアセテート、セルロースアセトブチレート等のプラスチックシート、それらのプラスチックを塗布した紙等が挙げられ、中で、アルミニウム板が特に好ましく、その厚さは、通常、0.01~10mm、好ましくは0.05~1mm程度である。

【0094】アルミニウム板支持体としては、その表面への光重合性組成物層の形成に先立ち、通常、脱脂処理、粗面化処理（砂目立て処理）、陽極酸化処理、及び水洗浄処理等の表面処理が施されたものが用いられる。

【0095】脱脂処理は、溶剤を用いて拭き取り、浸漬、蒸気洗浄する方法、アルカリ水溶液を用いて浸漬、噴霧した後、酸水溶液で中和する方法、界面活性剤を用いて洗浄、噴霧する方法等の常法に従い、通常、室温~80℃程度の温度で、1秒~1分程度の時間でなされる。

【0096】次いで施される粗面化処理（砂目立て処理）は、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨

法、ホーニング研磨法、バフ研磨法等の機械的処理方法、電解エッチング法、化学エッチング法等の常法に従ってなされる。中で、塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により電解を行う電解エッチング法が好適であり、その際、酸濃度0.1~5重量%で、印加電圧1~50V、電流密度10~200A/dm²、電気量100~2000C/dm²、温度10~50℃程度の範囲内の条件でなされるのが好ましい。

【0097】次いで、電解エッチング法により粗面化された支持体は、表面のスマットの除去やピット形状のコントロール等のために、硫酸、過硫酸、燐酸、硝酸、塩酸、弗酸等の酸、又は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリの水溶液に浸漬してデスマット処理が施されるのが好ましい。

【0098】次いで施される陽極酸化処理は、硫酸、修酸、燐酸、クロム酸、マロン酸等の1種又は2種以上を含む水溶液を電解液とし、アルミニウム板を陽極として電解を行うことによりなされ、これにより形成される酸化皮膜量は、通常、1~50mg/dm²である。中で、硫酸又は/及び燐酸の水溶液を電解液とする方法が好適であり、具体的には、例えば、酸濃度10~50重量%で、電流密度1~60A/dm²、温度5~50℃で5~60秒間程度行われる。

【0099】その後施される水洗浄処理は、水道水、地下水等をそのまま、又は軟化して用い、通常、室温~40℃程度の温度で、1秒~5分程度の時間、シャワー、スプレー、浸漬、塗布等することによりなされる。支持体表面の粗さとしては、JIS B0601に規定される平均粗さRaで、通常、0.3~1.0μm、好ましくは0.4~0.8μm程度とされる。

【0100】次に本発明の感光性組成物を用いた画像形成方法及び印刷版の製造方法について説明する。本発明の感光性組成物を用いて画像形成するためには、感光性平版印刷版等の画像形成材料を、750~1200nmに発振波長を有する近赤外レーザーにより、有利には10³W/cm²以上の光強度密度で露光後、現像して未露光部を除去することにより画像形成することが可能であり、感光性平版印刷版を露光・現像する場合には、該画像形成方法は、印刷版の製造方法に相当する。

【0101】本発明の組成物に適用し得る露光光源としては、750~1200nmに発振波長を有するレーザーであれば特に限定されないが、好ましくは800~850nm又は900~1100nmに発振波長を有するレーザーである。露光は、レーザーの出力光強度0.1~100W、好ましくは0.5~70Wのレーザー光線を、2~30μm好ましくは4~20μm径のビームスポットとし、0.1~500m/s、好ましくは0.3~400m/sの走査速度にて該ビームスポットを移動することにより行われる。画像形成材料上のレーザー光露光量が、100mJ/cm²以下、好ましく

は、 $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下となるように画像様露光する。下限は小さいほど好ましいが通常、実用上 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上である。

【0102】本発明の感光性組成物は、かかる光源にて画像露光を行った後、水を主体とし、該感光性組成物を現像可能な水性現像液、好ましくはアルカリ現像液、特に、界面活性剤とアルカリを含有する水溶液を用いて現像すれば支持体上に画像を形成することができる。この水溶液には、更に有機溶剤、緩衝剤を含有することができる。適当なアルカリ剤としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム等の無機アルカリ剤、及びトリメチルアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン類などの有機アミン化合物などが挙げられ、これらは単独もしくは組み合わせで使用できる。アルカリ現像液のpHは、通常9~14程度、好ましくは11~14である。

【0103】界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤；アルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤が使用可能である。また、有機溶剤としては例えば、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等を必要により含有させることが可能である。

【0104】現像方法としては特に限定されないが、現像液に浸漬揺動する方法や物理的にブラシなどで現像液で溶解しなかった非画像部を除去する方法や、現像液をスプレー状に吹き付けて非画像部を除く方法などが挙げられる。現像時間は、上記現像方法に応じて未露光部が十分に除去できる時間を選定すればよく5秒~10分の範囲から適宜選ばれる。現像後は、特に印刷版に置いて必要に応じてアラビアガムなどの親水化処理などを適宜行っても良い。また、必要に応じて現像前に予め酸素遮断層を水洗しても良い。

【0105】本発明の光重合性組成物は、 $800\sim 850\text{nm}$ 又は $900\sim 1100\text{nm}$ に発振波長を有するレーザーを用いた高露光強度密度での露光で高感度を維持しつつ、露光可視画性を備え、白色灯下での取り扱い性*

<感光性組成物液>

(A) 成分

*にも優れる。好ましくは、 $9.5\times 10^3\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の光強度密度での露光における画像形成可能な最小露光量が、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下、更に好ましくは $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。尚、下限は小さいほど好ましいが、露光強度密度との関係から通常 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上である。

【0106】かかる最小露光量は、直径7cmの回転ドラムに固定した感光材試料上に、 30mW の光強度のレーザー光線を直径 $20\mu\text{m}$ のスポットとなるように集光した後、回転ドラムを回転して試料上のレーザースポットを走査させることにより露光を行い、試料をアルカリ現像液に浸漬し、支持体上に硬化画像を形成させ、この画像を100倍の顕微鏡で観測して画像が再現する最高回転数を求め、該回転数から算出される。現像処理は、光重合性組成物の種類に応じて現像液の種類、現像温度、現像時間等を変化させて決定される最適現像条件で現像を行い、通常、pH11~14のアルカリ現像液で 25°C で30秒~3分浸漬することにより行われる。尚、回転ドラムの回転数が 520rpm の時、画像形成可能な最小露光量は $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ となる。

【0107】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、以下の実施例及び比較例において光重合性組成物の各成分には以下のものを用いた。

【0108】実施例1~4、比較例1~2

厚さ 0.24mm のアルミニウム板を用い、その表面を、5重量%水酸化ナトリウム水溶液中で 60°C で1分間脱脂処理した後、 $0.5\text{mol}/\text{リットル}$ の塩酸水溶液中で、 28°C 、 $60\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で40秒間電解エッチング処理し、次いで、4重量%水酸化ナトリウム水溶液中で 60°C で12秒間デスマット処理した後、20重量%硫酸水溶液中で、 20°C 、 $3.5\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で1分間陽極酸化処理し、更に、 80°C の熱水で20秒間封孔処理し、水洗、乾燥して光重合性平版印刷版用の支持体を作製した。

【0109】次いで、得られたアルミニウム板支持体表面に、下記感光性組成物液を室温で10分間攪拌して調液した塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、 80°C で2分間乾燥させて膜厚 $20\text{mg}/\text{dm}^2$ の光重合性組成物層を形成し、更にその上に、ポリビニルアルコール：ポリビニルピロリドン（95：5重量比）からなる水溶液を塗布し、 80°C で2分間乾燥させて膜厚 $30\text{mg}/\text{dm}^2$ のオーバーコート層を形成して光重合性平版印刷版を作製した。

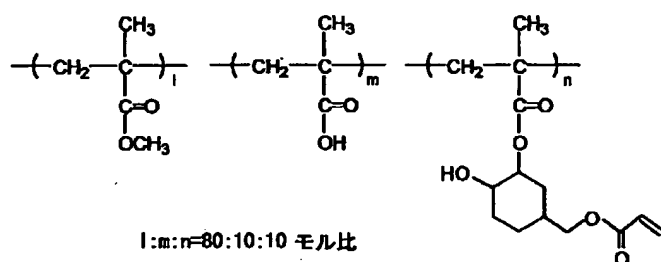
【0110】

47	48
エチレン性モノマー1	22重量部
エチレン性モノマー2	22重量部
エチレン性モノマー3	11重量部
(B)成分(増感色素、表-1に記載)	表-1に記載の量
(C)成分(ラジカル発生剤、表-1に記載)	表-1に記載の量
(D)成分(着色染料、表-1に記載)	表-1に記載の量
(E)成分(高分子結合材)	50重量部
溶媒	
シクロヘキサン	500重量部
メチルセロソルブ	500重量部

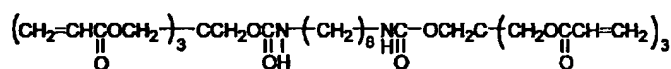
【0111】

* * 【化25】

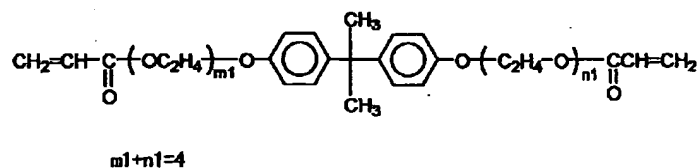
<高分子結合材>



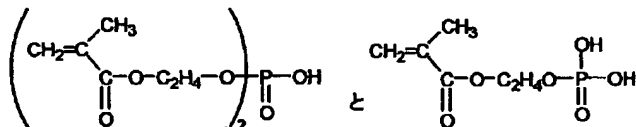
<エチレン性モノマー1>



<エチレン性モノマー2>



<エチレン性モノマー3>



【0112】着色染料(成分(D))

CCC-1 ビクトリアピュアブルーBO

(前記D-1, $\lambda_{\max}$ 619 nm)

CCC-2 ブリリアントグリーン

(前記D-3, $\lambda_{\max}$ 625 nm)

ラジカル発生剤(成分(C))

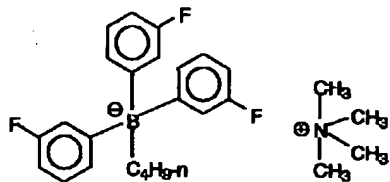
【0113】

【化26】

RRR-1

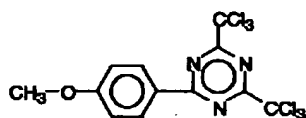
*【0114】

【化27】

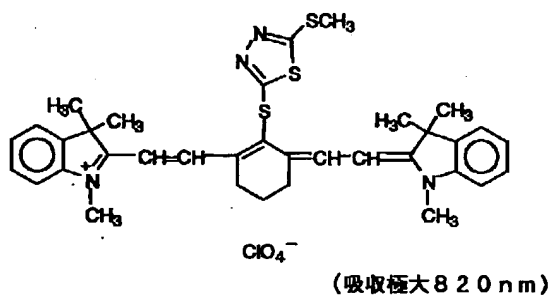


RRR-2

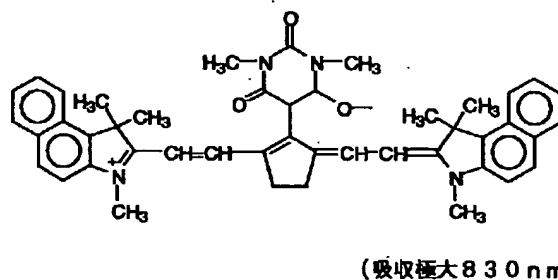
10

*
増感色素

SSS-1



SSS-2



【0115】得られた光重合性平版印刷版を、直径7cmのアルミニウム製回転ドラムに、光重合性組成物層が外側になるように固定した後、830nm、30mWの半導体レーザー（日立製作所製「HL8325C」）のビームを20μmに集光した光強度密度9.5×10⁴W/cm²のビームスポットを用いて、0～1500rpmの各種回転数にて走査露光し、次いで、0.5重量%のケイ酸ナトリウムと0.5重量%のアニオン性界面活性剤（花王社製「ベレックスNBL」）とを含有する水溶液を用いて現像することにより走査線画像を形成させ、線画像が形成される露光ドラムの最高回転数により換算された露光量（mJ/cm²）を求め感度を評価し※50

※た結果を表-1に示した。

40 【0116】一方、前記で得られた実施例1～4の光重合性平版印刷版を白色蛍光灯（三菱電機社製36W白色蛍光灯「ネオルミスーパーFLR40S-W/M/36」）の400ルクス（6.2×10⁻⁵W/cm²：これは、「光学」、石黒浩三著、共立出版（株）出版、p269（1972）に記載の550nmにおける比視感度1における光の強度を1ルクス=1.55×10⁻⁷W/cm²を用いて換算した。）ルクスの光強度照射下に10分間放置した後、前記と同様の現像処理を行い、組成物層が残留せずに溶解除去されることが確認された。

【0117】

* * 【表1】

表 - 1

	(B) 成分 (重量部)	(C) 成分 (重量部)	着色染料 (重量部)	組成物中の着色染料含有量 (重量%)	感度 (mJ/cm ²)	可視両性
実施例 1	SSS-1 (2)	RRR-1 (5)	CCC-1 (2)	1.8	50	有 (明瞭な青)
実施例 2	SSS-1 (2)	RRR-1 (5)	CCC-2 (2)	1.8	50	有 (明瞭な緑)
実施例 3	SSS-2 (0.5)	RRR-2 (5)	CCC-1 (2)	1.8	40	有 (明瞭な青)
実施例 4	SSS-2 (0.5)	RRR-2 (5)	CCC-2 (2)	1.8	40	有 (明瞭な緑)
比較例 1	SSS-1 (2)	RRR-1 (5)	—	0	40	無 (ほぼ透明)
比較例 2	SSS-2 (0.5)	RRR-2 (5)	—	0	30	無 (ほぼ透明)
比較例 3	SSS-1 (2)	RRR-1 (5)	CCC-1 (5)	4.3	110	有 (明瞭な青)

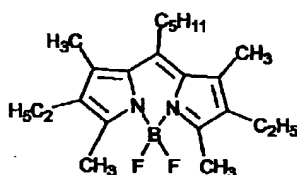
【0118】参考例

実施例1における増感色素(成分(B))とラジカル発生剤(成分(C))の代わりに、下記の増感色素、ラジカル発生剤を使用、さらに着色染料(CCC-1)を2重量部(組成物中1.7重量%)添加したものと添加しないもの2種の感光性試料を作製した。

【0119】

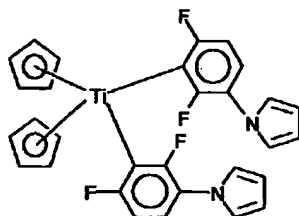
【化28】

増感色素



1 重量部

ラジカル発生剤



2 重量部

※

※【0120】この2種の感光性試料を、分光感度測定装置(ナルミ社製)を用い、キセノンランプ(ウシオ電機社製「UI-501C」)を光源としてその分光した光を、横軸方向に露光波長が直線的に、縦軸方向に露光強度が対数的に変化するように設定して10秒間照射して露光し、次いで、実施例1と同様アルカリ現像処理を行い、得られた画像から、532nmにおける画像形成に必要な最小露光量を求めた。この最小露光量が小さい程高い感度であることを示す。上記の評価より、着色染料が添加されていない時の露光量は140μJ/cm²であったが、2重量部CC-1を添加した試料の露光量は530μJ/cm²と著しい感度低下を示した。即ち、本参考例より本発明の成分(B)及び(C)を含有せず、532nmのレーザーで画像形成可能な光重合性組成物においては本発明の着色染料の有無で感度が大きく変化することがわかる。

30 【0121】

【発明の効果】本発明によれば、近赤外線領域の光に対して高感度を示し、経時安定性に優れると共に、白色蛍光灯下における取扱性にも優れた光重合性組成物及び光重合性平版印刷版を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AB03 AB09 AB15
AB16 AB17 AC08 AD01 AD03
BC31 BC51 CA14 CA50 CC13
CC20 FA03 FA17
2H096 AA00 AA07 AA23 AA25 AA26
BA05 BA16 BA20 EA04 GA08
4J011 QA01 QA02 QA03 QA04 QA05
QA06 QA09 QA13 QA22 QA23
SA85 SA86 SA87 UA02 UA06
VA01 WA01

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a photopolymerization nature constituent and the photopolymerization nature lithography version, especially, this invention shows high sensitivity to near-infrared laser light, and relates to the manufacture approach of the photopolymerization nature constituent used suitable for the lithography version, the color proof for printing proofreading, a liquid crystal display, the color filter resist for plasma displays, the photoresist for integrated circuits of a semiconductor device, a patchboard, the copper etching resist for gravure platemaking, etc., the photopolymerization nature lithography version, and the lithography version.

[0002]

[Description of the Prior Art] From before, as the image formation approach by exposure of a photopolymerization nature constituent For example, the layer of an ethylene nature unsaturated compound, a photopolymerization initiator system, or the photopolymerization nature constituent that consists of an organic macromolecule binding material etc. further is formed in a support surface. Image exposure is carried out. The ethylene nature unsaturated compound of the exposure section A polymerization, after making it harden, How to form a hardening relief image by carrying out dissolution removal of the non-exposed area, After making the bond strength to the base material of a photopolymerization nature constituent layer cause change by exposure, Various kinds of approaches, such as the approach of forming an image by exfoliating a base material and the image formation approach using the change of toner adhesion by the light of a photopolymerization nature constituent layer, are learned. As the photopolymerization initiator, all A benzoin, benzoin alkyl ether, What can respond to the light of the short wavelength centering on ultraviolet-rays fields 400nm or less, such as benzyl ketal, a benzophenone, anthraquinone, a benzyl ketone, or a Michler's ketone, was used.

[0003] On the other hand, the photosensitive ingredient in which high sensitivity is shown to the light of a visible region is strongly demanded with development of an image formation technique in recent years. For example, many photopolymerization nature constituents which extended the sensibility region till around 500nm corresponding to the laser platemaking method using the 488nm oscillation beam of an Ar ion laser are proposed. Furthermore, research of the photopolymerization nature constituent to the light of the long wavelength field which exceeds 600nm corresponding to the laser platemaking method using helium-Ne laser or semiconductor laser and the duplicate technique of a full color image is also activated.

[0004] However, to the light of the wavelength which, as for the activity radical generating capacity of the conventional photopolymerization initiator, especially exceeded 600nm 500nm or more, it was known that sensitivity will decrease rapidly with the fall of optical-pumping energy, and no photopolymerization nature constituents conventionally proposed to the light of such a long wavelength field were what can be satisfied in sensibility.

[0005] On the other hand, the near-infrared laser light source of a 750-1200nm long wavelength field is followed on the ability to use now easily by the remarkable advance of semiconductor laser. The image

formation approach using this laser light attracts attention. As a photopolymerization initiator system the photopolymerization nature constituent (for example, JP,62-143044,A, JP,62-150242,A, JP,5-5988,A, JP,5-197069,A, and each refer to the official report --) containing boron anion content salt coloring matter The photopolymerization nature constituent containing specific cyanine system coloring matter and s-triazine compound for example, refer to JP,4-31863,A -- the photopolymerization nature constituent (for example, refer to JP,6-43633,A --) containing specific squarylium system coloring matter and s-triazine compound etc. -- the photopolymerization nature photosensitivity ingredient in which the layer was formed on the base material is proposed.

[0006] By the way, in order to give visible image property to a photopolymerization nature constituent, containing the coloring agent (a pigment and color) which has the absorption maximum in 450-650nm is performed from the former. However, since the sensibility of a photopolymerization nature constituent fell remarkably by making the color which has the absorption maximum on this wavelength in the visible laser widely proposed from the former, and the photopolymerization nature constituent especially for the laser around 500nm contain, it was little and, specifically, it was common to have used or to have used a pigment of 0.1 - 0.2 % of the weight for this color. In this case, there was a problem on manufacture, such as there being a problem which is inferior to visible image property practically, if the content of a color is little, dispersibility becoming poor when using a pigment on the other hand, and choosing a dispersant. Although it is indicated as an arbitration component of the photopolymerization nature constituent which containing a coloring agent in the photopolymerization nature constituent suitable for near infrared ray exposure on the other hand is also known, for example, contains an urethane compound, a specific coloring matter cation, and a specific specific boron anion in JP,10-195119,A that coloring agents, such as a pigment and a color, can be contained 0.1 to 20%, the example which contains a coloring agent concretely is not shown.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is to offer the photosensitive lithography version which has the layer which it excels in visible image property, and there is no problem on manufacture of distribution etc., and consists of this photopolymerization nature constituent on the photopolymerization nature constituent excellent in handling nature, and a base material, maintaining high sensitivity to the light of a near infrared region.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. had unnecessary processing of distribution etc., and since there were no problems, such as condensation of a pigment, he reached [that stability also becomes good and] a header and this invention, while visible image property became good wholeheartedly, without causing the big fall of sensibility, even if it contained the color which has the absorption maximum in 450-650nm in the photopolymerization nature constituent for specific near-infrared laser exposure comparatively so much as a result of examination, when it was a certain range.

[0009] That is, the summary of this invention is (A) ethylene nature unsaturated compound (B). The cyanine system sensitizing dye cation and/or phthalocyanine system sensitizing dye of structure which heterocycle combined through the poly methine chain, (C) In the photopolymerization nature constituent for near-infrared laser exposure containing an organic boron anion and/or a halo methyl group content compound This constituent consists in the photopolymerization nature constituent for near-infrared laser exposure characterized by containing the coloring color which has the absorption maximum in (D)450-650nm one to 3% of the weight.

[0010] Other summaries consist in the photopolymerization nature lithography version which has the layer which consists of the above-mentioned photopolymerization nature constituent on a base material. Furthermore, other summaries consist in the manufacture approach of the lithography version characterized by developing this photopolymerization nature lithography version with an alkali developer after image Mr. exposure by the near-infrared laser which has oscillation wavelength in 750-1200nm.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The ethylene nature unsaturated compound of the (A) component which

constitutes the photopolymerization nature constituent of this invention is a monomer which has the ethylene nature partial saturation double bond of radical polymerization nature which carries out addition polymerization according to an operation of the photopolymerization initiation system containing the (B) component and the (C) component which are mentioned later, and which is constructed for which a bridge and hardened by the case, when a photopolymerization nature photosensitivity constituent receives the exposure of an activity beam of light. In addition, the place which a monomer means here is a concept which faces the so-called polymer, and is a concept which also includes a dimer, a trimer, and the other so-called oligomer besides a monomer in a narrow sense.

[0012] As an ethylene nature unsaturated compound in this invention In the compound and concrete target which have an ethylene nature unsaturated bond in [one] 1 molecule, they are an acrylic acid and a methacrylic acid (in addition, an "acrylic" and "methacrylic one" may be henceforth called "acrylic (meta)" collectively). unsaturated carboxylic acid, such as a crotonic acid, isocrotonic acid, a maleic acid, an itaconic acid, and a citraconic acid, and the alkyl ester of those, acrylonitrile (meta), acrylamide (meta), styrene, etc. may come out. However, the compound which has an ethylene nature unsaturated bond in [two or more] 1 molecule from a viewpoint to which the difference of developer solubility between polymerization nature, cross-linking and the exposure section accompanying it, and a non-exposed area is expandable is desirable.

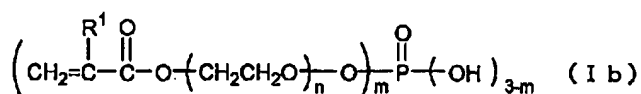
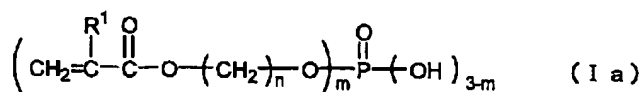
[0013] As this ethylene nature unsaturated compound, the ester of (a) unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series polyhydroxy compound, (b) acryloyloxy radical or methacryloyloxy radical content phosphate, (c) urethane (meta) acrylate, and (d) epoxy (meta) acrylate are mentioned.

[0014] As ester (a) of unsaturated carboxylic acid and an aliphatic series polyhydroxy compound The unsaturated carboxylic acid like the above, and ethylene glycol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, tetraethylene glycol, propylene glycol, A trimethylene glycol, 1,3-butanediol, tetramethylene glycol, Neopentyl glycol, hexamethylene glycol, trimethylolethane, There is ester with aliphatic series polyhydroxy compounds, such as trimethylol propane, glycerol, pentaerythritol, dipentaerythritol, and a sorbitol. Specifically For example, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, tetra-ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 3-butane JIORUJI (meta) acrylate, Tetramethylen GURIKORUJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, Hexamethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, trimethylolethane tri(metha)acrylate, Tetra-methylol ETANTORI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, GURISERORUJI (meta) acrylate, glycerol RUTORI (meta) acrylate, Pen TAERISURITORUJI (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, JIPENTAERISURITORUJI (meta) acrylate, Dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, SORUBITORUTORI (meta) acrylate, Sorbitol tetrapod (meta) acrylate, sorbitol PENTA (meta) acrylate, sorbitol hexa (meta) acrylate and the same crotonate, iso crotonate, maleate, itaconate, citraconate, etc. are mentioned.

[0015] Especially although it will not be limited especially if it is the phosphate compound which has a (meth)acryloyloxy radical in the structure as an acryloyloxy radical or methacryloyloxy radical content phosphate (b), what is expressed with the following general formula (Ia) or (Ib) is desirable.

[0016]

[Formula 1]



[0017] R1 shows a hydrogen atom or a methyl group among [a formula (Ia) and (Ib), n is the integer of 1-25 and m is 1, 2, or 3.]

Here, as for n, it is desirable 1-10, and that it is especially 1-4, and as these examples, methacryloyloxy-ethyl phosphate, bis(methacryloyloxy-ethyl) phosphate, methacryloyloxy ethylene glycol phosphate, etc. may be mentioned, and these may be used independently, respectively or may be used as mixture, for example.

[0018] As urethane (meta) acrylate (c) For example, aliphatic series poly isocyanates, such as hexamethylene di-isocyanate and trimethyl hexamethylene di-isocyanate, Alicyclic poly isocyanates, such as cyclohexane diisocyanate and isophorone diisocyanate, The poly isocyanate compounds, such as aromatic series poly isocyanates, such as tolylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, and diphenylmethane diisocyanate, Hydroxymethyl (meta) acrylate, hydroxyethyl (meta) acrylate, GURISERORUJI (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, There is urethane (meta) acrylate with partial saturation hydroxy compounds, such as tetra-methylol ETANTORI (meta) acrylate. Specifically For example, hexa methylenebis [(meta) acryloyl oxymethyl urethane], Hexa methylenebis [(meta) acryloyloxyethyl urethane], hexa methylenebis {tris [(meta) acryloyl oxymethyl] methyl urethane}, hexa methylenebis {tris [(meta) acryloyl oxymethyl] ethyl urethane}, etc. are mentioned.

[0019] As epoxy (meta) acrylate (d) For example, ethylene glycol (Pori) poly glycidyl ether, propylene glycol (Pori) poly glycidyl ether, Tetramethylene glycol poly glycidyl ether, pentamethylene glycol (Pori) poly glycidyl ether, (Pori) Neopentyl glycol poly glycidyl ether, hexamethylene glycol (Pori) poly glycidyl ether, (Pori) The Pori epoxy compounds, such as trimethylolpropane polyglycidyl ether, glycerol polyglycidyl ether (Pori), and sorbitol polyglycidyl ether (Pori), (Pori) Epoxy (meta) acrylate with hydroxy (meta) acrylate compounds, such as hydroxymethyl (meta) acrylate and hydroxyethyl (meta) acrylate, is mentioned.

[0020] furthermore, as ethylene nature unsaturated compounds other than the above For example, hydronalium KINONJI (meta) acrylate, REZORUSHINJI (meta) acrylate, The ester of aromatic series polyhydroxy compounds, such as PIROGARORUTORI (meta) acrylate, and unsaturated carboxylic acid The acryloyl (meta) ethylene oxide addition product of ethylene glycol, Acrylic (meta) hydroxy compounds, such as an acryloyl (meta) diethylene oxide addition product of a 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane And the condensate of ethylene glycol, an acrylic acid (meta), and a phthalic acid, The condensate of a diethylene glycol, an acrylic acid (meta), and a maleic acid, The condensates of polyhydroxy compounds, such as a condensate of pentaerythritol, an acrylic acid (meta), and a terephthalic acid and a condensate of butanediol, a glycerol, an acrylic acid (meta), and an adipic acid, unsaturated carboxylic acid, and a multiple-valued carboxylic acid are mentioned. Furthermore, for example, methylenebis (meta) acrylamide, ethylene bis(meta) acrylamide, diethylenetriamine tris (meta) acrylamide, hexa methylenebis (meta) acrylamide, etc. are mentioned to the amides of the unsaturated carboxylic acid like the above, and aliphatic series polyamine compound, such as methylene diamine, ethylenediamine, diethylenetriamine, and a hexamethylenediamine, and a concrete target.

[0021] In the above, it is desirable to contain AKURIRO (meta) kill oxy-radical content phosphate, and, as for especially the content of said (meth)acryloyloxy radical content phosphate occupied to said whole ethylene nature unsaturated compound as one component of a photopolymerization nature constituent, it is desirable that it is 2 - 40 % of the weight one to 60% of the weight. In this range, while the exposure sensibility as a sensitization layer and print durability improve, development nature (dirt of the non-streak section) is improved. Moreover, it is desirable to contain urethane (meta) acrylate and, as for especially the content of said urethane (meta) acrylate occupied to said whole ethylene nature unsaturated compound as one component of a photopolymerization nature constituent, it is desirable that it is 20 - 50 % of the weight ten to 60% of the weight. The print durability as a sensitization layer improves especially in this range.

[0022] Although a cyanine system sensitizing dye cation is the thing of the structure where heterocycle was combined through the poly methine chain, among the (B) components which constitute the photopolymerization nature constituent of this invention and phthalocyanine dye is the thing of the

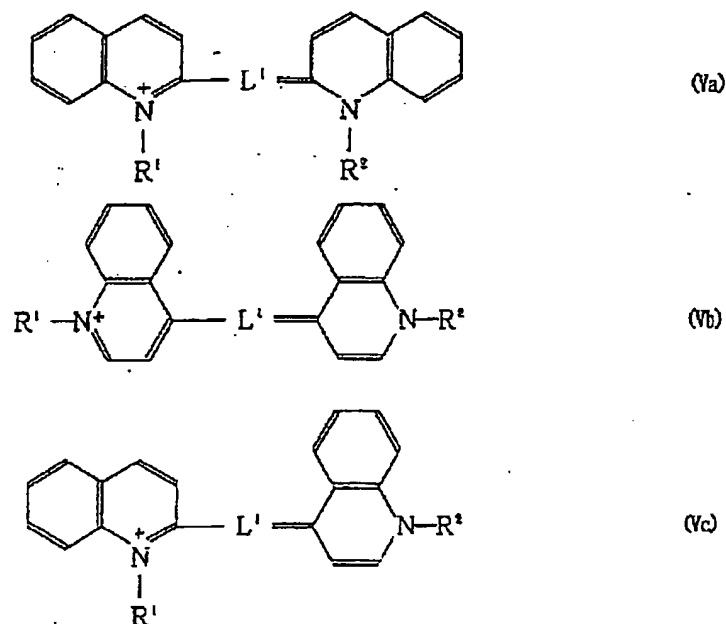
structure where heterocycle was combined through the poly (aza-) methine chain, as for these, it is effective in the near infrared ray field of 750-1200nm of wavelength regions especially to have an absorption peak. These cyanine system sensitizing dye cations and phthalocyanine sensitizing dye Absorb the light of said wavelength region efficiently and it tells the organic boron anion of the (C) component or halo methyl group content compound which mentions the optical-pumping energy later. While it has the sensitization function to generate the activity radical which decomposes a ** (C) component and carries out induction of the polymerization of said ethylene nature unsaturated compound of the (A) component Even if it hardly absorbs the light of an ultraviolet-rays field or absorbs it, it is low ** substantially, and it is a compound with few operations to which conversion of the constituent is carried out depending on weak ultraviolet rays which are included in a white fluorescent lamp.

[0023] In this invention as these cyanine system coloring matter cations The heterocycle containing a nitrogen atom, an oxygen atom, or a sulfur atom is poly methine (- CH=) n. It is the so-called cyanine system coloring matter cation of the wide sense combined with the chain. Specifically For example, a quinoline system (the so-called cyanine system), the Indore system (the so-called India cyanine system), a benzothiazole system (the so-called thio cyanine system) and an imino cyclohexadiene system (being the so-called --) Coloring matter cations, such as a poly methine system, a pyrylium system, a thia pyrylium system, a squarylium system, a crocodile NIUMU system, and an AZURENIUMU system, are mentioned. In inside The coloring matter cation of a quinoline system, the Indore system, a benzothiazole system, an imino cyclohexadiene system, a pyrylium system, and a thia pyrylium system is desirable. In addition, a cyanine system coloring matter cation is included here, also when forming inner salt.

[0024] It sets to this invention and is the following general formula (Va) especially as a quinoline system coloring matter cation in said cyanine system coloring matter cation. What is expressed with (Vb) or (Vc) is desirable.

[0025]

[Formula 2]



[0026] R1 and R2 become independent respectively among [a formula (Va), (Vb), and (Vc)]. The alkyl group which may have the substituent, the alkenyl radical which may have the substituent, The alkynyl group which may have the substituent, or the phenyl group which may have the substituent is shown. L1 Nona [Tori who may have the substituent, PENTA, / hepta-**,], or an undeca methine group is shown.

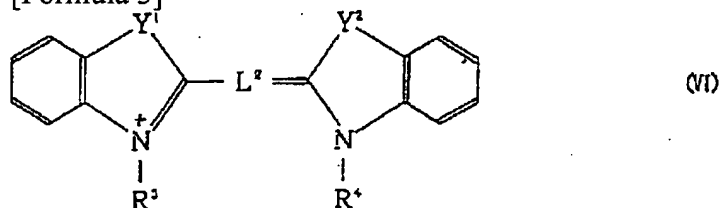
Two substituents on nona [this PENTA, / hepta-**], or an undeca methine group connect mutually. The cycloalkene ring of carbon numbers 4-7, the cyclo ARUKENON ring, the cycloalkene dione ring, or the cycloalkene thione ring may be formed, the quinoline ring may have the substituent, and two substituents which adjoin in that case may connect it mutually, and it may form the condensation benzene ring.]

[0027] here -- R1 in a formula (Va), (Vb), and (Vc) And R2 the carbon number at the time of being an alkyl group -- usually -- 1-15 -- desirable -- 1-5, and an alkenyl radical -- The carbon number at the time of being an alkynyl group usually are 2-5 preferably and as 2-15, and a substituent in them An alkoxy group, a phenoxy group, a hydroxy group, or a phenyl group is mentioned, and it is L1. As a substituent which can be set An alkyl group, the amino group, a halogen atom, an aryl sulfhydryl group, or a complex aromatic series sulfhydryl group is mentioned, and an alkyl group, an alkoxy group, a nitro group, or a halogen atom is mentioned as a substituent in a quinoline ring.

[0028] Moreover, especially as the Indore system and a benzothiazole system coloring matter cation, what is expressed with the following general formula (VI) is desirable.

[0029]

[Formula 3]



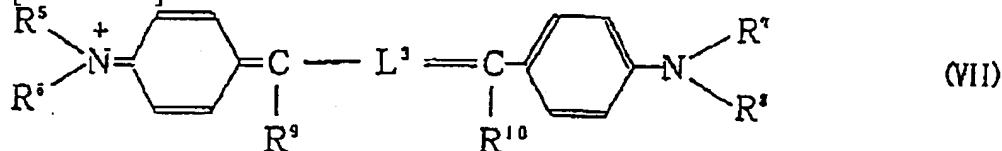
[0030] Y1 and Y2 show respectively independently a dialkyl methylene group or a sulfur atom among [type (VI), and R3 and R4 become independent respectively. The alkyl group which may have the substituent, the alkenyl radical which may have the substituent, The alkynyl group which may have the substituent, or the phenyl group which may have the substituent is shown. L2 Nona [Tori who may have the substituent, PENTA, / hepta-**], or an undeca methine group is shown. Two substituents on nona [this PENTA, / hepta-**], or an undeca methine group connect mutually. The cycloalkene ring of carbon numbers 4-7, the cyclo ARUKENON ring, the cycloalkene dione ring, or the cycloalkene thione ring may be formed, the condensation benzene ring may have the substituent, and two substituents which adjoin in that case may connect it mutually, and it may form the condensation benzene ring.]

[0031] here -- R3 in a formula (VI) And R4 the carbon number at the time of being an alkyl group -- usually -- 1-15 -- desirable -- 1-5, and an alkenyl radical -- The carbon number at the time of being an alkynyl group usually are 2-5 preferably and as 2-15, and a substituent in them An alkoxy group, a phenoxy group, a hydroxy group, or a phenyl group is mentioned, and it is L2. As a substituent which can be set An alkyl group, the amino group, an aryl sulfhydryl group, a complex aromatic series sulfhydryl group, or a halogen atom is mentioned, and an alkyl group, an alkoxy group, or a halogen atom is mentioned as a substituent in the benzene ring.

[0032] Moreover, especially as an imino cyclohexadiene system coloring matter cation, it is the following general formula (VII). What is expressed is desirable.

[0033]

[Formula 4]



[0034] R5, R6, R7, and R8 become independent respectively among [type (VII). An alkyl group is shown and it is R9. And the aryl group in which R10 may have the substituent respectively independently, A furil radical or a thienyl group is shown and it is L3. Monochrome which may have the

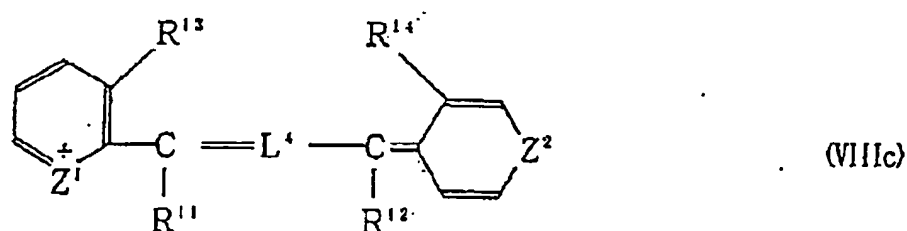
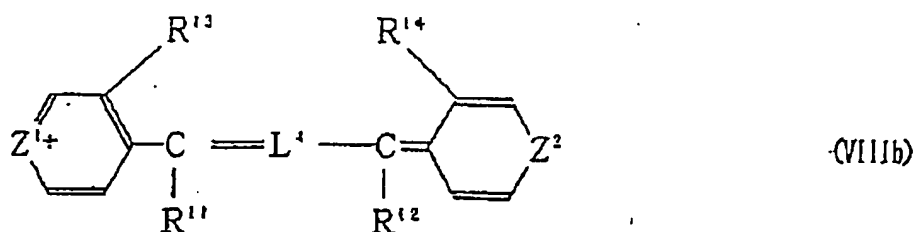
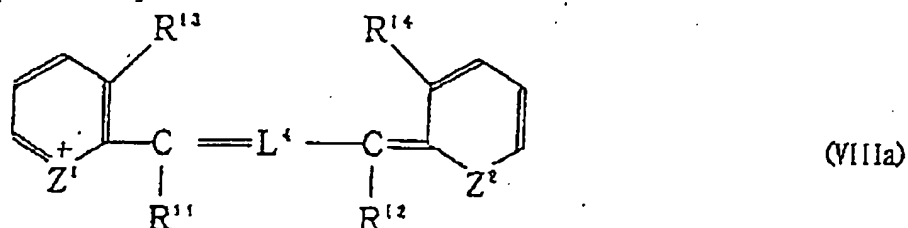
substituent, TORI, PENTA, or a hepta-methine group is shown, and two substituents on this TORI, PENTA, or a hepta-methine group connect mutually. The cycloalkene ring of carbon numbers 4-7, the cyclo ARUKENON ring, the cycloalkene dione ring, or the cycloalkene thione ring may be formed, and a quinone ring and the benzene ring may have the substituent.]

[0035] here -- formula (VII) Inner R5, R6, R7, and R8 It is 1-5 preferably. the carbon number at the time of being an alkyl group -- usually -- 1-15 -- R9 and a carbon number in case R10 is an aryl group -- usually -- 6-20 -- desirable -- 6-15 -- it is -- R9 And specifically, as R10 A phenyl group, 1-naphthyl group, 2-naphthyl group, 2-furil radical, 3-furil radical, 2-thienyl group, 3-thienyl group, etc. are mentioned. As those substituents An alkyl group, an alkoxy group, a dialkylamino radical, a hydroxy group, or a halogen atom is mentioned, and it is L3. As a substituent which can be set, an alkyl group, the amino group, an aryl sulfhydryl group, a complex aromatic series sulfhydryl group, or a halogen atom is mentioned.

[0036] moreover -- as a pyrylium system and a thia pyrylium system coloring matter cation -- especially -- the following general formula (VIIIa) -- or (VIIIb) (VIIIc) What is expressed is desirable.

[0037]

[Formula 5]



[0038] Z1 and Z2 become independent respectively into [type (VIIIa) (VIIIc). (VIIIb) An oxygen atom or a sulfur atom is shown and R11, R12, R13, and R14 become independent respectively. A hydrogen atom or an alkyl group, Or R11, R13, and R12 and R14 may connect mutually, and they may form the carbon number 5 or the cycloalkene ring of 6. L4 The monochrome and TORI who may have the substituent, PENTA, or a hepta-methine group is shown. Two substituents on this TORI, PENTA, or a hepta-methine group connect mutually. The cycloalkene ring of carbon numbers 4-7, the cyclo ARUKENON ring, the cycloalkene dione ring, or the cycloalkene thione ring may be formed, the pyrylium ring and the thia pyrylium ring may have the substituent, and two substituents which adjoin in that case may connect them mutually, and they may form the condensation benzene ring.]

[0039] here -- a formula (VIIIa) -- and (VIIIb) (VIIIc) It is 1-5 preferably. a carbon number in case inner

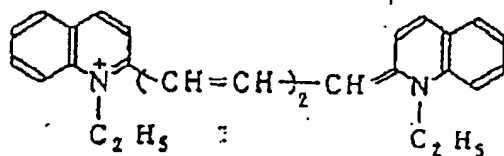
R11, R12, R13, and R14 are an alkyl group -- usually -- 1-15 -- L4 As a substituent which can be set, an alkyl group, the amino group, an aryl sulfhydryl group, a complex aromatic series sulfhydryl group, or a halogen atom is mentioned, and aryl groups, such as a phenyl group and a naphthyl group, etc. are mentioned as a substituent in a pyrylium ring and a thia pyrylium ring.

[0040] As mentioned above, the Indore system expressed with the quinoline system coloring matter cation expressed with said general formula (Va - c), and said general formula (VI) or a benzothiazole system coloring matter cation, and said general formula (VII) Especially the Indore system or benzothiazole system coloring matter cation expressed with said general formula (VI) in this invention in the imino cyclohexadiene system coloring matter cation expressed and the pyrylium system expressed with said general formula (VIIIa-c), or a thia pyrylium system coloring matter cation is desirable. The example of each [these] cyanine system coloring matter cation is shown below. However (VI-11), it is the example which forms inner salt.

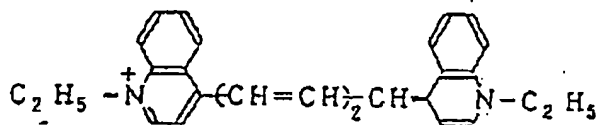
[0041]

[Formula 6]

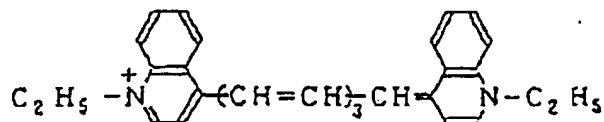
(V-1)



(V-2)

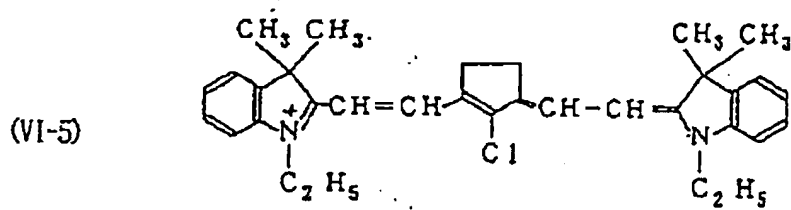
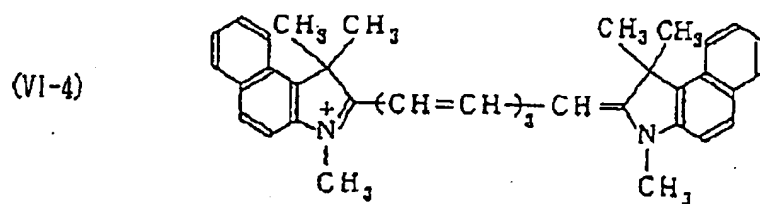
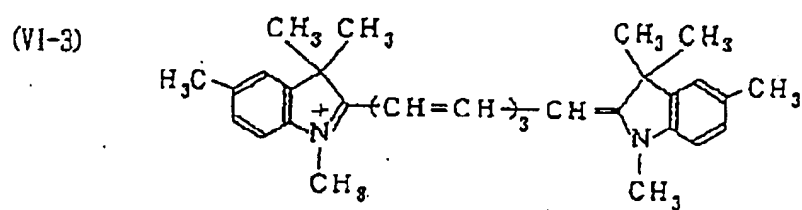
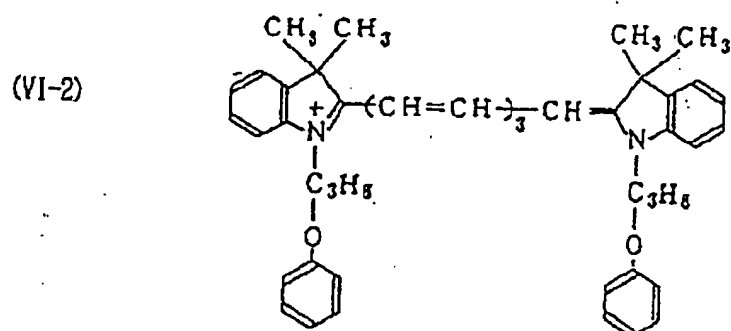
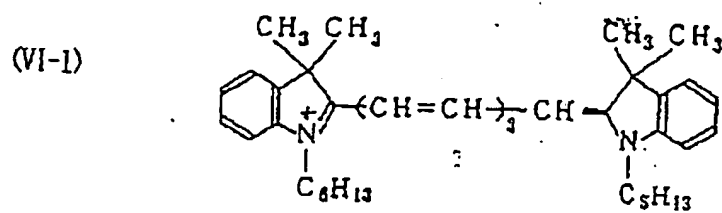


(V-3)



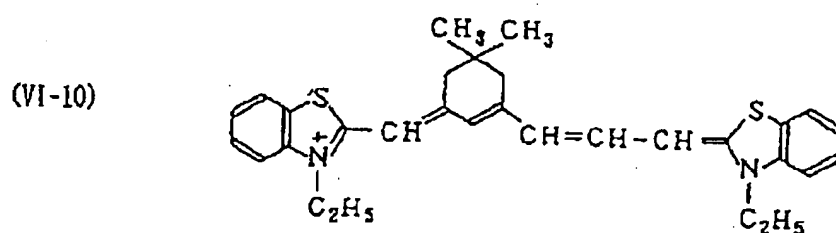
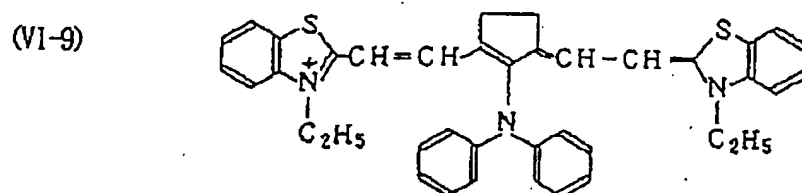
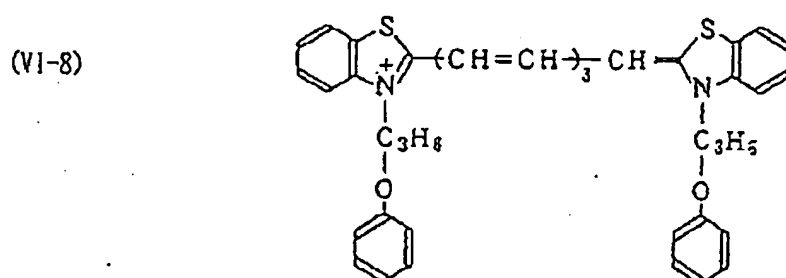
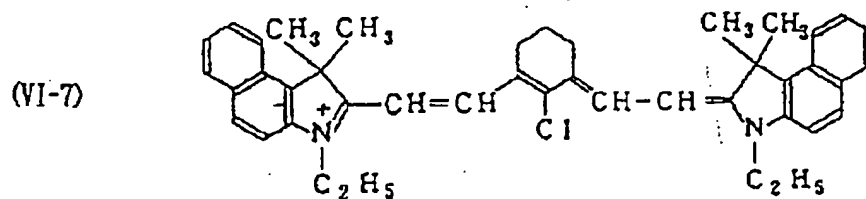
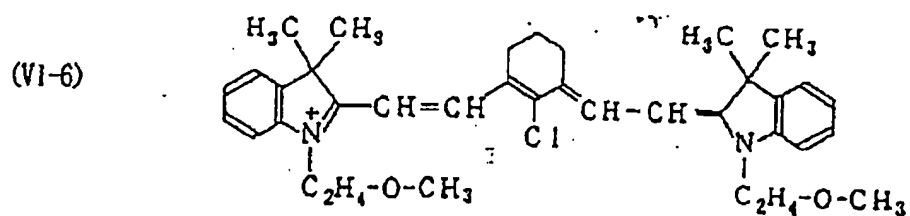
[0042]

[Formula 7]



[0043]

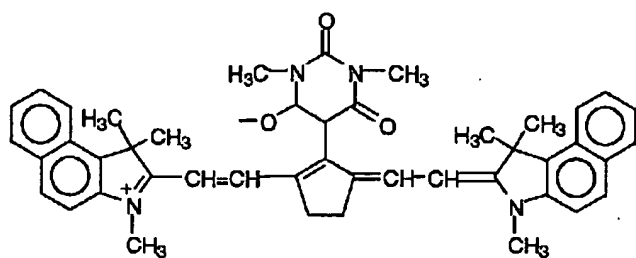
[Formula 8]



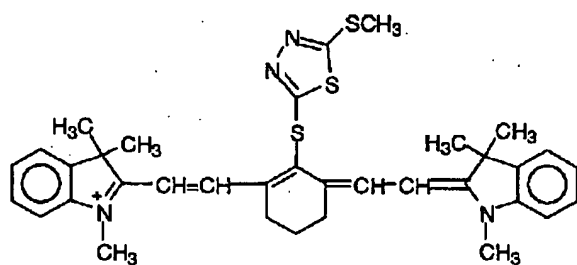
[0044]

[Formula 9]

(VI-11)

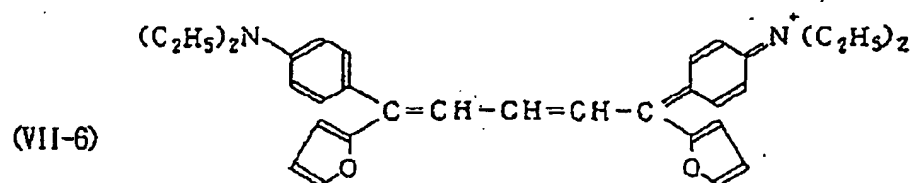
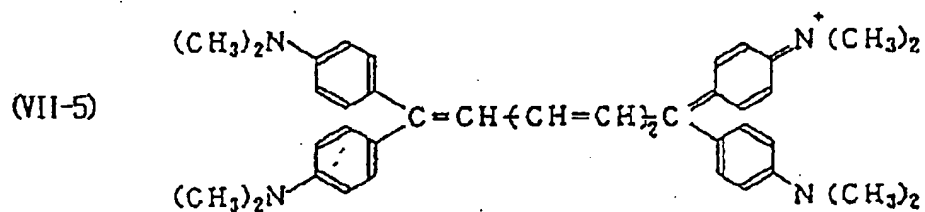
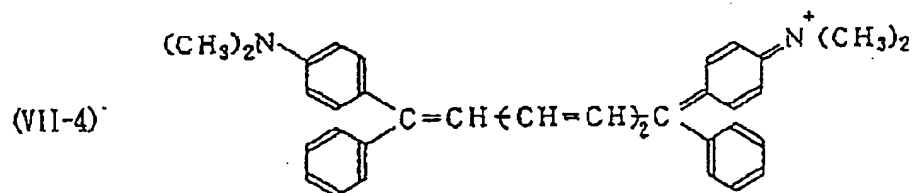
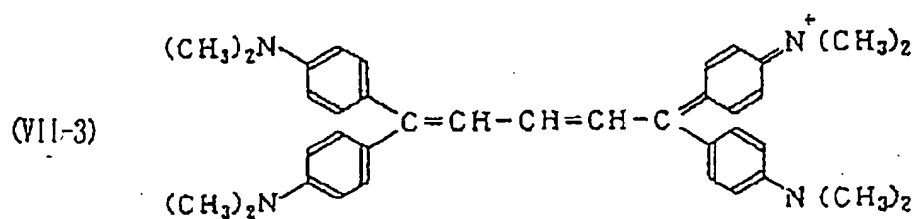
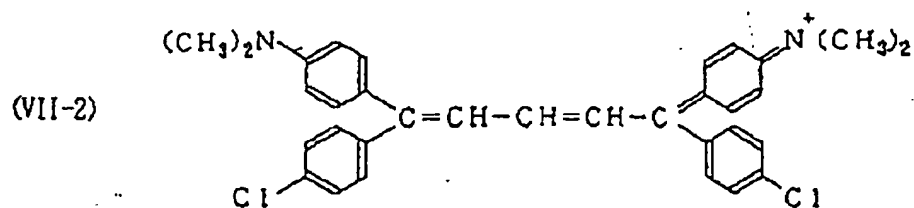
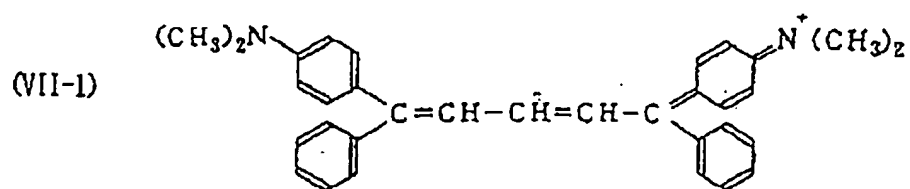


(VI-12)



[0045]

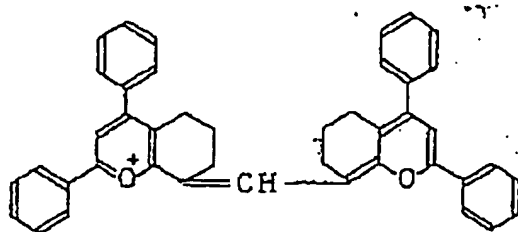
[Formula 10]



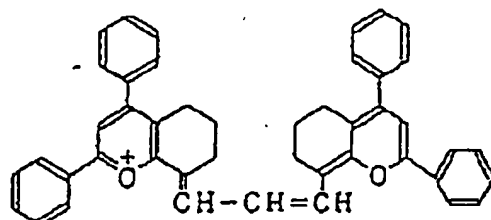
[0046]

[Formula 11]

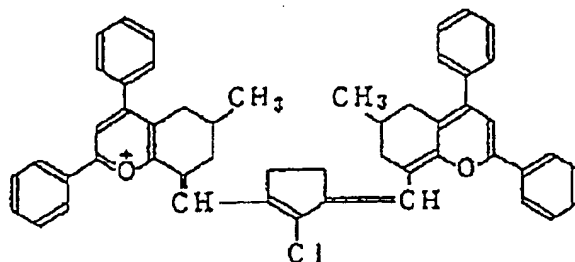
(VIII-1)



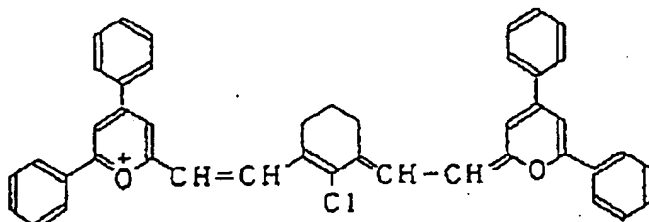
(VIII-2)



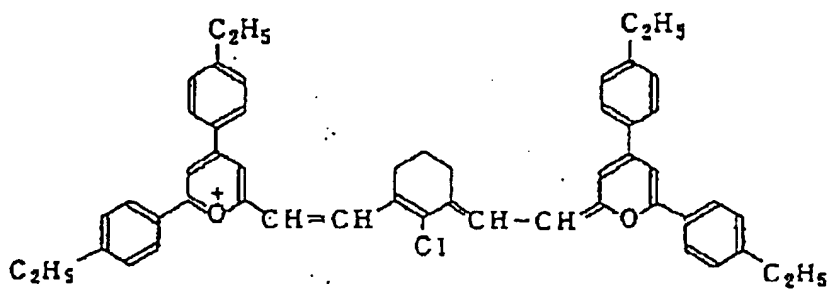
(VIII-3)



(VIII-4)



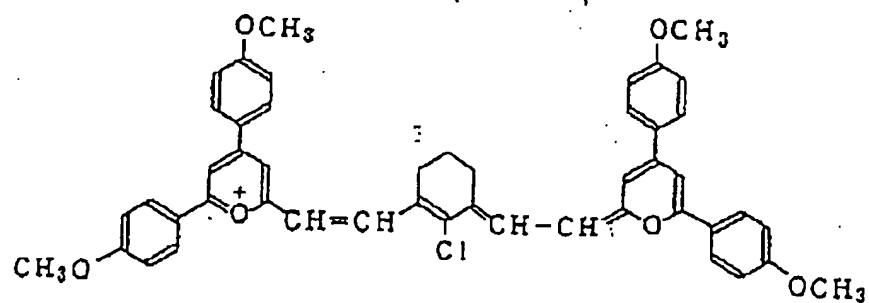
(VIII-5)



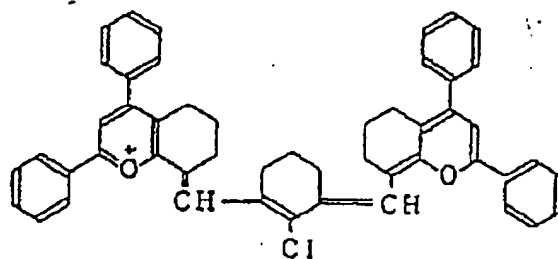
[0047]

[Formula 12]

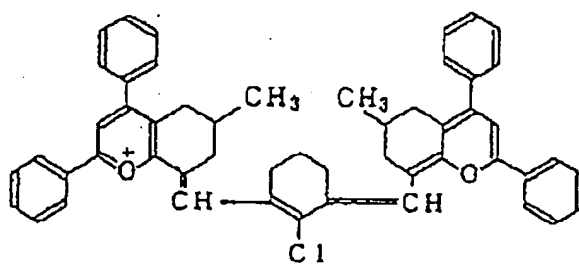
(VIII-6)



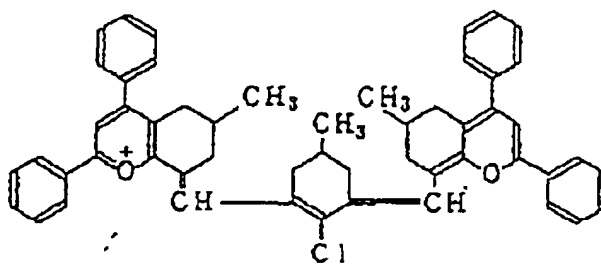
(VIII-7)



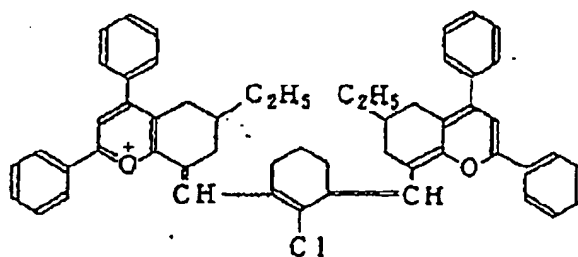
(VIII-8)



(VIII-9)



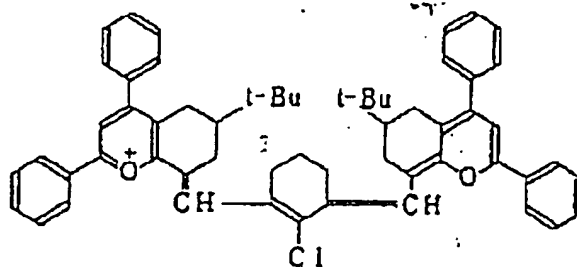
(VIII-10)



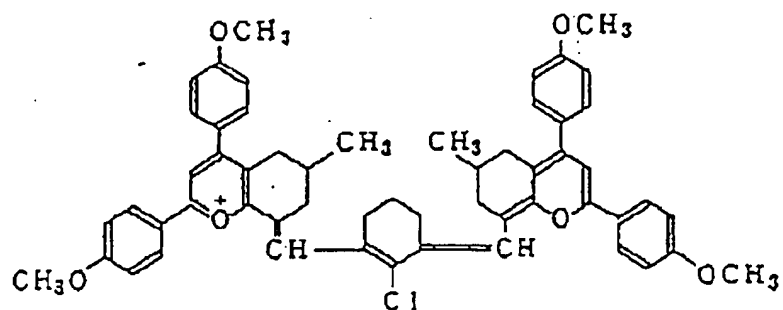
[0048]

[Formula 13]

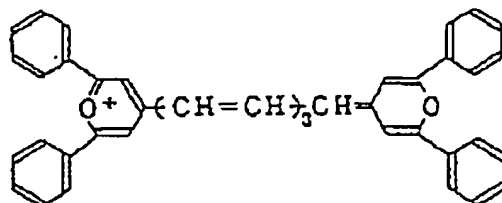
(VIII-11)



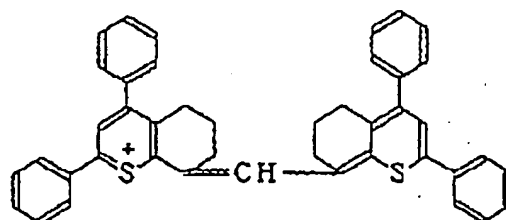
(VIII-12)



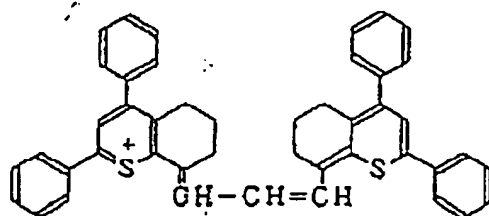
(VIII-13)



(VIII-14)



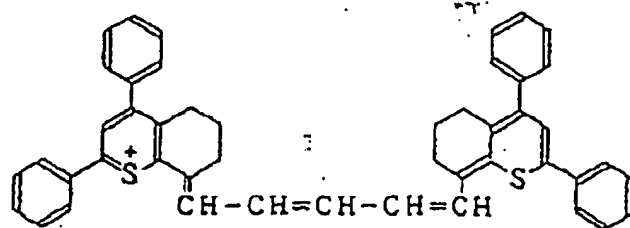
(VIII-15)



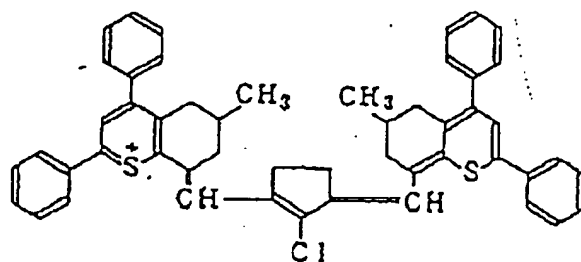
[0049]

[Formula 14]

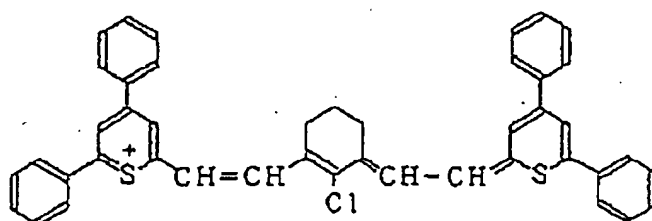
(VIII-16)



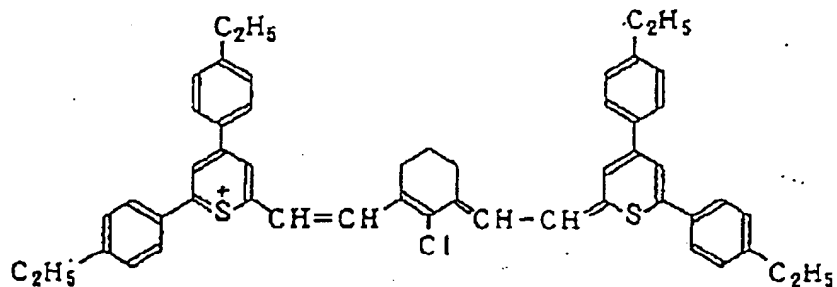
(VIII-17)



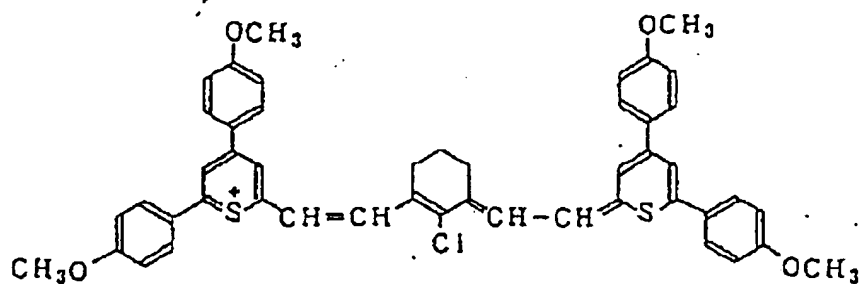
(VIII-18)



(VIII-19)



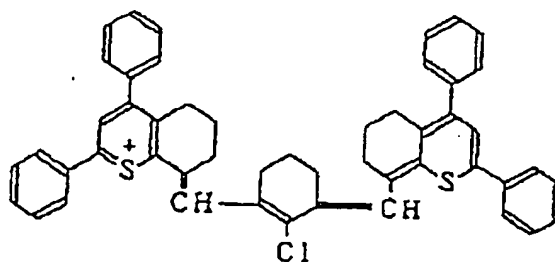
(VIII-20)



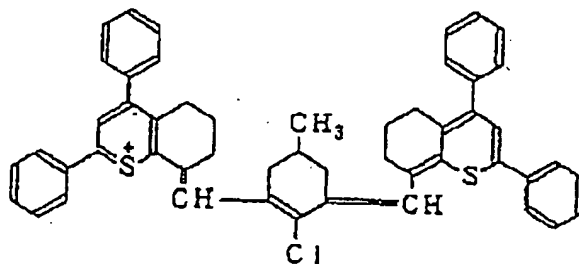
[0050]

[Formula 15]

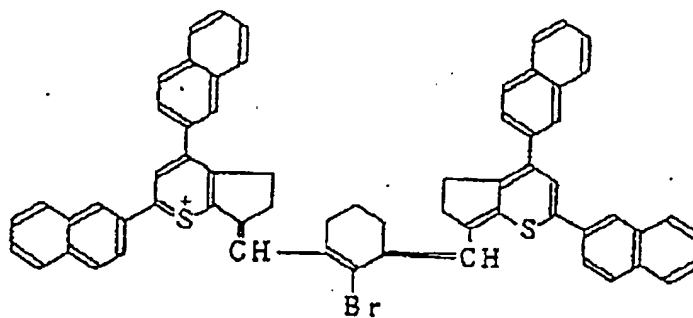
(VII-21)



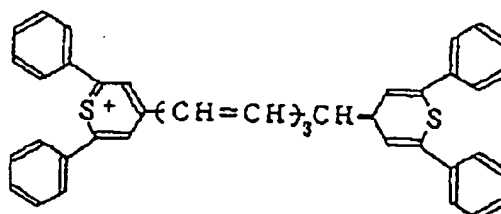
(VIII-22)



(VIII-23)



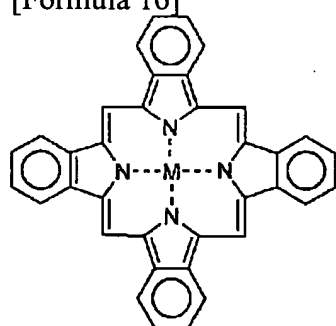
(VIII-24)



[0051] Moreover, as phthalocyanine system sensitizing dye, being expressed with the following general formula is desirable.

[0052]

[Formula 16]



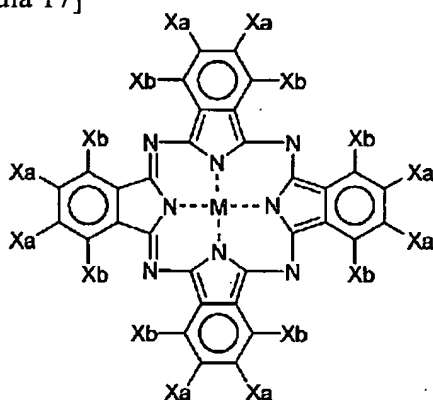
(IX)

[0053] (M expresses either of the hydrogen atoms SnCl₂, Zn, Cu, aluminum, and nickel among a formula (IX).) The benzene ring at least to m- at least each o- An alkoxy group, an alkyl CHIOKISHI radical, an aryloxy group, an aryl CHIOKISHI radical, a fluorine atom, a chlorine atom, the bromine atom, the iodine atom, the alkylamino radical, and the arylamino radical may be made into the substituent, further, two adjoining substituents may connect a phenyl ring mutually, and it may form the condensation benzene ring.

As M, Zn and SnCl₂ are desirable among a formula (IX) here, the alkoxy group of C 1-10, the alkyl CHIOKISHI radical of C 1-10, the aryloxy group of C 1-10, the aryl CHIOKISHI radical of C 1-10, a fluorine atom, a chlorine atom, and a bromine atom are desirable as a benzene ring-like substituent, and what has a substituent at least in m- of the benzene ring especially excels in the solubility to an organic solvent and is desirable. The example of phthalocyanine system sensitizing dye is shown below.

[0054]

[Formula 17]



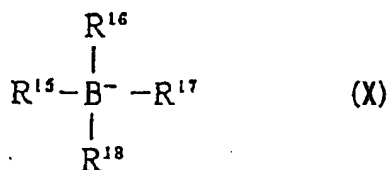
	Xa	Xb	M
IX-1	-SC ₄ H _{9-n}	F	SnCl ₂
IX-2	-SC ₄ H _{9-n}	-SC ₄ H _{9-n}	SnCl ₂
IX-3	-SPh	F	SnCl ₂
IX-4	-SPh	-SPh	SnCl ₂

* Ph は、フェニル基を示す。

[0055] The organic boron anion of the (C) component which constitutes the photopolymerization nature constituent of this invention (B) It is the radical generating agent which generates an activity radical when an optical exposure is carried out under coexistence with the cyanine system sensitizing dye cation of a component, or phthalocyanine system sensitizing dye. For example, JP,62-143044,A, JP,62-150242,A, JP,9-188685,A, JP,9-188686,A, JP,9-188710,A, each official report, such as patent No. 2764769, and Kunz, and Martin"Rad Tech'98.Proceeding April 19-, although the thing of a publication is mentioned to 22, 1998, Chicago", etc. What is especially expressed with the following general formula (X) is desirable.

[0056]

[Formula 18]



[0057] R15, R16, R17, and R18 become independent respectively among [type (X)]. The alkyl group which may have the substituent, the alkenyl radical which may have the substituent, the alkynyl group which may have the substituent, the aryl group which may have the substituent, or a heterocycle radical is shown, these are connected mutually, and may form cyclic structure, and at least one is the alkyl group which may have the substituent among these.]

[0058] a carbon number in case R15, R16, R17, and R18 in a formula (X) are an alkyl group here -- usually -- 1-15 -- desirable -- 1-5, and an alkenyl radical -- It is 4-15 preferably. the carbon number at the time of being an alkynyl group -- usually -- 2-15, and the carbon number at the time of being 2-5, and an aryl group preferably -- usually -- 6-20, and the carbon number at the time of being 6-15, and a heterocycle radical preferably -- usually -- 4-20 -- As a substituent in them, a halogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a trifluoromethyl radical, a trimethylsilyl radical, etc. are mentioned. It is desirable that R15-R17 are the phenyl groups which may be independently permuted by the halogen atom, and R18 is the alkyl group of carbon numbers 1-6 especially.

[0059] As these organic boron anions, specifically For example, an n-butyl-methyl-diphenyl boron anion, an n-butyl-triphenyl boron anion, An n-butyl-tris (2, 4, 6-trimethyl phenyl) boron anion, An n-butyl-tris (p-methoxyphenyl) boron anion, an n-butyl-tris (p-fluoro phenyl) boron anion, An n-butyl-tris (m-fluoro phenyl) boron anion, an n-butyl-tris (2, 6-difluoro phenyl) boron anion, An n-butyl-tris (2, 4, 6-trifluoro phenyl) boron anion, An n-butyl-tris (2, 3, 4, 5, 6-pentafluorophenyl) boron anion, An n-butyl-tris (p-chlorophenyl) boron anion, an n-butyl-tris (trifluoromethyl) boron anion, an n-butyl-tris (2, 6-difluoro-3-pyrrolyl phenyl)-boron anion, etc. are mentioned.

[0060] In this invention, in order to make the organic boron anion of the cyanine system coloring matter cation of the aforementioned (B) component, and the aforementioned (C) component exist in a photopolymerization nature constituent (b) How to blend the salt of said cyanine system coloring matter cation and said organic boron anion, or (**) -- it is based on the approach of blending the salt (the case of inner salt being included) of said cyanine system coloring matter cation and the opposite anion chosen suitably, and the salt of said organic boron anion and the opposite cation chosen suitably etc.

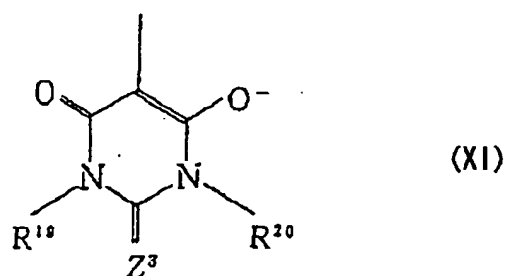
[0061] Moreover, in order to make the organic boron anion of the phthalocyanine system sensitizing dye of the aforementioned (B) component, and the aforementioned (C) component exist in a photopolymerization nature constituent, it is based on the approach of blending the salt of phthalocyanine system sensitizing dye, and a said organic boron anion and the opposite cation chosen suitably etc.

[0062] here -- as an opposite anion -- for example, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻ and BF₄⁻, and BCl₄⁻ etc. -- organic-acid anions, such as inorganic-acid anions, such as an inorganic boron anion, benzenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, a naphthalene sulfonic acid, and an acetic acid, can be mentioned.

[0063] Moreover, when forming inner salt, it is said general formula (Va - c), (VI) (VII) and (VIIIa-c) L1 that can be set, L2, L3, and L4. As a substituent of a poly methine chain, it is the following general formula (X). What forms inner salt is desirable by having the valeraldehyde anion radical or thiobarbituric acid anion radical expressed.

[0064]

[Formula 19]



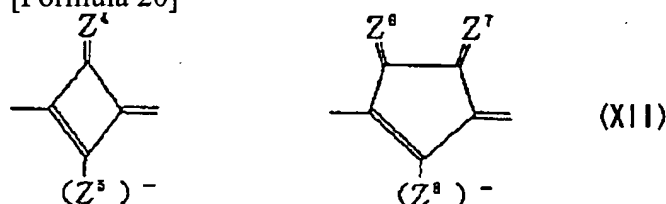
[0065] Z3 shows an oxygen atom or a sulfur atom among [type (XI), and R19 and R20 show respectively independently a hydrogen atom, the alkyl group which may have the substituent, the alkenyl radical which may have the substituent, the alkoxy group which may have the substituent, or the phenyl group which may have the substituent.]

[0066] Here, it is a formula (XI). As for 1-15, and the carbon number at the time of being 1-5, and an alkenyl radical preferably, it is usually desirable 2-15, and that it is an alkyl group although it is 2-5 preferably, and, specifically, as for a carbon number in case inner R19 and R20 are an alkyl group and an alkoxy group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or butyl is usually mentioned as the alkyl group.

[0067] When the (B) component is cyanine system sensitizing dye, moreover, as opposite anions other than an organic boron anion Said general formula (Va - c), (VI) (VII), and (VIIIa-c) L1 that can be set, L2, L3, and L4 What forms the squaric acid anion radical expressed with the following general formula (XI) or a thio squaric acid anion radical, a clo contest acid anion radical, or a thio clo contest acid anion radical, and forms inner salt into a poly methine chain is desirable.

[0068]

[Formula 20]



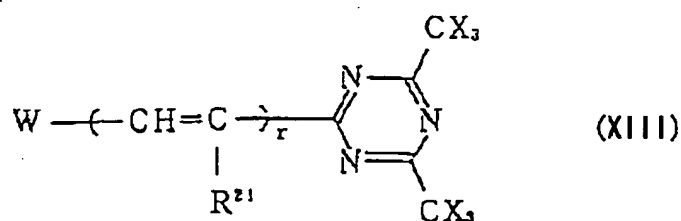
[0069] Z4, Z5, Z6, Z7, and Z8 show respectively independently an oxygen atom or a sulfur atom among [type (XI).]

[0070] Moreover, as an opposite cation, although onium compounds, such as an alkali-metal cation, an ammonium cation, a phosphonium cation, a sulfonium cation, and an iodonium cation, and a pyrylium cation, a thia pyrylium cation, an in DORIUMU cation, etc. can be mentioned for example, organic ammonium cations, such as tetra-alkylammonium, are desirable, and the tetra-alkylammonium cation of the alkyl group of carbon numbers 1-6 is especially desirable.

[0071] In this invention the halo methyl group content compound of the (C) component (B) when an optical exposure is carried out under coexistence with said cyanine system sensitizing dye cation of a component, or phthalocyanine system sensitizing dye s-triazine compound which generates an activity radical and which is a radical generating agent and at least one monochrome, JI, or the Tori halogenation methyl group combined with s-triazine ring is desirable, and it is the following general formula (XIII). Especially the thing expressed is desirable.

[0072]

[Formula 21]



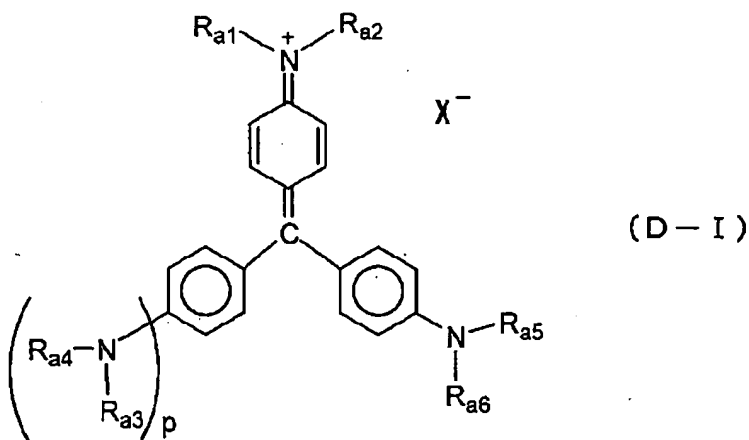
[0073] X shows a halogen atom among [type (XIII)], W shows the aryl group or heterocycle radical which may have the substituent, R₂₁ shows a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, or an aryl group, and r is the integer of 0-2.]

[0074] As these s-triazine compounds, specifically For example, the 2-methyl -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, The 2-n-propyl -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(alpha, alpha, beta-trichloroethyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, The 2-phenyl -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(p-methoxyphenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(3, 4-epoxy phenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(p-chlorophenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-[1-(p-methoxyphenyl)-2 and 4-swine dienyl]-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, The 2-styryl -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(p-methoxy styryl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(p-i-propyloxy styryl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(p-tolyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(4-methoxy naphthyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-phenylthio -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-benzyl thio -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, The 2-methyl -4, 6-bis(tribromomethyl)-s-triazine, The 2-methoxy -4, 6-bis(tribromomethyl)-s-triazine, etc. are mentioned. Especially, the 2-methyl -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, The 2-phenyl -4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(p-methoxyphenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(3, 4-epoxy phenyl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-[1-(p-methoxyphenyl)-2 and 4-swine dienyl]-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, It excels [2-(p-methoxy styryl)-4, 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine, 2-(p-i-propyloxy styryl)-4, and 6-bis(TORIKURORO methyl)-s-triazine etc. passes, and] in the Tokiyasu quality and is desirable.

[0075] Although basic dye, reactive dye, acid dye, and direct dye are mentioned to 450-650nm of this invention (D) component as a coloring color which has an absorption-maximum peak, in the case of coloring color addition, basic dye is desirable especially in respect of the effectiveness of this invention that there are few falls of the sensibility in 650 - 1200nm laser exposure, and especially the triphenylmethane dye that was excellent in color enhancement especially is desirable. Specifically, it is the color expressed with the following general formula (D-I).

[0076]

[Formula 22]

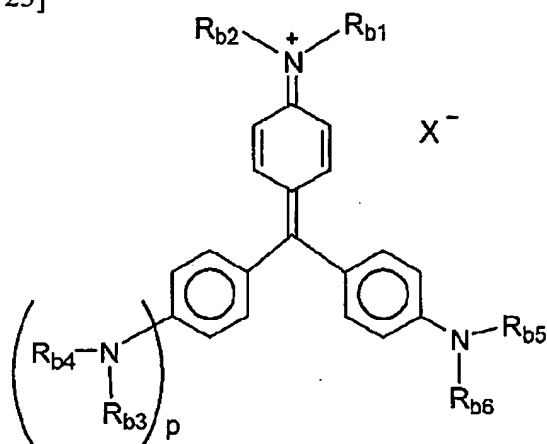


[0077] X- may express an opposite anion among a formula (D-I), even if Ra1-Ra6 are the same, they may differ, a hydrogen atom, an alkyl group, and an aryl group may be expressed, the benzene ring may have a substituent, and two substituents which adjoin in that case may connect it mutually, and it may form the condensation benzene ring. p expresses 0 or 1.

desirable -- X- You may differ, even if Ra1-Ra6 are the same, and it is Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, BF₄⁻ and BCl₄⁻, benzenesulfonic acid, P-toluenesulfonic acid, a naphthalene sulfonic acid, or an acetic acid, and is the alkyl group of C 1-10, a hydrogen atom, and a phenyl group, the condensation benzene ring in case the benzene ring forms the condensation benzene ring is a naphthalene ring, and p is 0 or 1. The example of these (D-I) is shown below.

[0078]

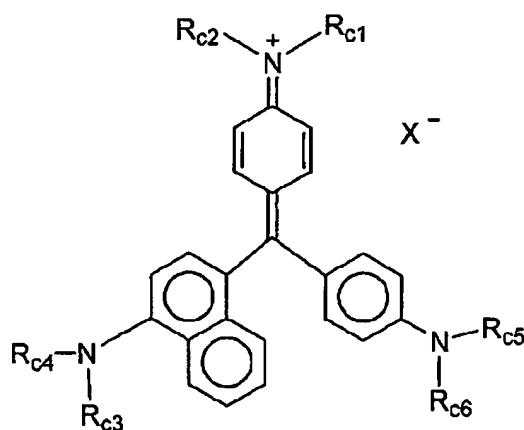
[Formula 23]



	X ⁻	R _{b1}	R _{b2}	R _{b3}	R _{b4}	R _{b5}	R _{b6}	p
D-1	Cl ⁻	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	0
D-2	Cl ⁻	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	0
D-3	HSO ₃ ⁻	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	1

[0079]

[Formula 24]



	X ⁻	R _{c1}	R _{c2}	R _{c3}	R _{c4}	R _{c5}	R _{c6}
D-4	Cl ⁻	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
D-5	Cl ⁻	-CH ₃	-CH ₃	-Ph	-H	-CH ₃	-CH ₃

[0080] As a coloring color of this inventions other than the above-mentioned triphenylmethane dye, the color of instantiation is mentioned to JP,7-60268,B as water soluble dye.

[0081] It is necessary to the whole photopolymerization nature constituent to contain the coloring color which has the absorption maximum in 450-650nm of the aforementioned (D) component in 1 - 3% of the weight of the range. Preferably, it is 1.5 - 2.5 % of the weight. Less than 1 % of the weight of coloring is insufficient, and visible image property is inferior at it (it cannot deal in a clear coloring image after development). On the other hand, if 3 % of the weight is exceeded, the sensibility fall by 750-1200nm laser exposure will be caused.

[0082] It also has content of other components mentioned later, as for the rate of occupying to the whole photopolymerization nature constituent of the aforementioned (A) component, it is desirable that it is 20 - 80 % of the weight, and it is desirable that it is especially 30 - 70 % of the weight.

[0083] Moreover, as for the rate of occupying to the whole photopolymerization nature constituent of the aforementioned (B) component, and the rate of occupying to the whole photopolymerization nature constituent of the aforementioned (C) component, it is desirable that it is 0.05 - 20 % of the weight respectively, and it is still more desirable that it is 0.2 - 10 % of the weight. These components serve as an inclination which produces the fall of sensibility as a photopolymerization nature constituent, and serve as an inclination which the residue of an unexposed part tends to produce at the time of development by said excess of the range under in said range.

[0084] To the photopolymerization nature constituent of this invention, in addition to said component, in addition, for example, an acrylic acid (meta), Acrylic ester, acrylonitrile (meta), acrylamide (meta), (Meta) Independent or copolymers, such as a maleic acid, styrene, vinyl acetate, a vinylidene chloride, and maleimide, In a list, organic macromolecules, such as a polyamide, polyester, a polyether, polyurethane, a polyvinyl butyral, a polyvinyl pyrrolidone, polyethylene oxide, and an acetyl cellulose, as a binding-material (E) component It is desirable to contain in 30 - 70% of the weight of the range especially 20 to 80% of the weight as a rate of occupying to the whole photopolymerization nature constituent.

[0085] Especially, they are a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), and an acrylic acid (meta). The copolymer (a "carboxyl group content copolymer" is called hereafter) which contains a carboxyl group in the intramolecular of the acrylic ester (meta) by

which 2-ethylhexyl, hydroxyethyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, etc. may be permuted which contains a kind and an acrylic acid (meta) as a copolymerization component at least is desirable.

[0086] The value of the desirable acid number of a carboxyl group content copolymer is 10 - 250 KOH-mg/g, and desirable polystyrene equivalent weight average molecular weight (it omits Following Mw) is 5,000 to 1,000,000. Furthermore, it is 10,000 to 500,000 preferably. As for such giant-molecule binding material, it is desirable to have an unsaturated bond in a side chain, and the resin which made the compound which combines and has an epoxy group and a partial saturation radical react to the carboxyl group content copolymer like the above is mentioned.

[0087] As a compound which combines and has an epoxy group and a partial saturation radical, aliphatic series epoxy group content unsaturated-compounds [, such as allyl glycidyl ether, glycidyl (meta) acrylate, alpha-ethyl glycidyl (meta) acrylate, glycidyl crotonate glycidyl iso crotonate, crotonylglycidyl ether, itaconic-acid MONOARUKIRUMONOGURISHIJIRUESUTERU, boletic acid monoalkyl monoglycidyl ester, and maleic-acid monoalkyl monoglycidyl ester,] or 3, and 4-epoxycyclohexyl methyl (meta) acrylate etc. can be mentioned, for example.

[0088] Especially, allyl-glycidyl-ether, glycidyl (meta) acrylate, 3, and 4-epoxycyclohexyl methyl (meta) acrylate is desirable, and is 3 and 4-epoxycyclohexyl methyl (meta) acrylate still more preferably. the desirable molecular weight of the resin which combines and has the carboxyl group and side-chain double bond which were mentioned above -- Mw -- 10000-1 million -- it is the range of 20000-500000 preferably. Furthermore, a side-chain double bond has 1-50, and the desirable thing by which 5-40 unit installation is carried out preferably to the principal chain monomer unit 100.

[0089] It responds to the photopolymerization nature constituent of this invention at the need. Moreover, as a (F) component (1) as polymerization initiator components other than the photopolymerization initiator system containing the aforementioned (B) component and the (C) component Thiol compounds and amine compound (2) Dioctyl phthalate, Didodecyl phthalate, tricresyl phosphate, dioctyl adipate, Plasticizers, such as triethylene glycol dicaprylate, and (3) Thermal polymerization inhibitors, such as a hydroquinone, resorcinol, pyrogallol, p-methoxy phenol, 2,6-di-t-butyl-p-cresol, and beta-naphthol, etc. may be added.

[0090] After the photopolymerization nature constituent of this invention usually applies each aforementioned component to a support surface as a solution which dissolved in the suitable solvent, let it be the photopolymerization nature lithography version with which the layer of said photopolymerization nature constituent was formed in the support surface by making it heat and dry. In addition, on said photopolymerization nature constituent layer, in order to prevent the polymerization prohibition operation by oxygen, oxygen filter layers, such as polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyethylene oxide, and a cellulose, are usually prepared.

[0091] As the solvent, it has sufficient solubility to a use component here. Although there will be especially no limit if good paint film nature is given, for example Methyl cellosolve, Cellosolve system solvents, such as ethylcellosolve, methyl-cellosolve acetate, and ethylcellosolve acetate, Propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, The propylene glycol monobutyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monobutyl ether acetate, Propylene glycol system solvents, such as dipropylene glycol wood ether, Butyl acetate, amyl acetate, ethyl butylate, butyl butyrate, a diethyl OKISA rate, Pyruvic-acid ethyl and ethyl-2-hydroxy butyrate, ethyl acetoacetate, Ester solvent, such as methyl lactate, ethyl lactate, and 3-methoxy methyl propionate, Alcoholic solvent, such as heptanol, a hexanol, diacetone alcohol, and furfuryl alcohol, High polar solvents, such as ketone solvent, such as a cyclohexanone and methyl amyl ketone, dimethylformamide, dimethylacetamide, and N-methyl pyrrolidone, or these mixed solvents, the thing that added aromatic hydrocarbon are further mentioned to these. The range of the operating rate of a solvent is usually about 1 to 20 times in a weight ratio to the total amount of a photopolymerization nature constituent.

[0092] Moreover, as the method of application, a well-known approach, for example, rotation spreading, wire bar spreading, DIP spreading, the Ayr knife spreading, roll coating, blade spreading, curtain spreading, etc. can be used conventionally. although coverage changes with applications -- as

desiccation thickness -- usually -- 3 - 70 mg/dm² -- desirable -- 5 - 50 mg/dm² -- it considers as the range of 10 - 30 mg/dm² preferably especially. in addition -- as the drying temperature in that case -- about 60-170 degrees C -- desirable -- as about 70-150 degrees C and the drying time -- 5 seconds - a 10-minute about room -- 10 seconds - a 5-minute about room is taken preferably.

[0093] As the base material, for example Moreover, aluminum, magnesium, copper, The plate of the alloy which made the principal component metals, such as zinc, chromium, nickel, and iron, or them, The metal plate which plated or vapor-deposited those metals or alloys, the paper which stuck those metallic foils, Inorganic substance plates, such as papers, such as paper of fine quality, art paper, and a releasing paper, glass, and ceramics, Polyethylene terephthalate, polymethylmethacrylate, a polyamide, Sheets plastic, such as polystyrene, polyethylene, a polyvinyl chloride, cellulose triacetate, and cellulose acetate butylate, the paper which applied those plastics are mentioned. In inside Especially an aluminum plate is desirable and the thickness is usually about 0.05-1mm preferably 0.01-10mm.

[0094] As an aluminum plate base material, that to which surface treatment, such as cleaning processing, a surface roughening process (graining processing), anodizing, and backwashing-by-water processing, was performed is usually used in advance of formation of a photopolymerization nature constituent layer on the front face.

[0095] Cleaning processing is wiped off using a solvent, after it uses and sprays [immerse for them and] immersion, the approach of carrying out steamy washing, and an alkali water solution, according to conventional methods, such as the approach of using the approach and surfactant which are neutralized in an acid water solution, and washing and spraying, is about [room temperature -80 degree C] temperature, and is usually made by the time amount for 1 second - about 1 minute.

[0096] Subsequently, the surface roughening process (graining processing) performed is made according to conventional methods, such as the mechanical process approaches, such as the ball grinding method, a brushing method, the blasting grinding method, the honing grinding method, and the puff grinding method, an electrolytic etching method, and a chemical etching method. The electrolytic etching method which electrolyzes according to an alternating current or a direct current in a hydrochloric acid or the nitric-acid electrolytic solution is suitable in inside, and it is desirable in that case to be made on condition that within the limits with applied voltage 1-50V, current density 10 - 200 A/dm², a c/dm [quantity of electricity 100 - 2000 c/dm²], and a temperature of about 10-50 degrees C at 0.1 - 5 % of the weight of acid concentration.

[0097] Subsequently, as for the base material by which surface roughening was carried out by the electrolytic etching method, it is desirable that it is immersed in the water solution of alkali, such as acids, such as a sulfuric acid, persulfuric acid, phosphoric acid, a nitric acid, a hydrochloric acid, and fluoric acid, or a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, and a desmut treatment is performed for removal of surface smut, control of a pit configuration, etc.

[0098] subsequently, do anodizing performed by using the water solution containing one sort, such as a sulfuric acid, oxalic acid, phosphoric acid, a chromic acid, and a malonic acid, or two sorts or more as the electrolytic solution, and electrolyzing by making an aluminum plate into an anode plate -- the amount of oxide films formed by this -- usually -- 1 - 50 mg/dm² it is . It is 10 - 50 % of the weight of acid concentration, and is specifically [the approach of using the water solution of a sulfuric acid or/and phosphoric acid as the electrolytic solution is suitable in inside, and] carried out a grade for 5 - 60 seconds at current density 1 - 60 A/dm², and the temperature of 5-50 degrees C.

[0099] In tap water, an underground water, etc., it softens and uses, and it is about [room temperature - 40 degree C] temperature, and the backwashing-by-water processing performed after that is usually made remaining as it is or by carrying out the time amount for 1 second - about 5 minutes, a shower, a spray, immersion, spreading, etc. As granularity of a support surface, it is JIS. Average-of-roughness-height Ra specified to B0601 0.3-1.0 micrometers is usually preferably set to about 0.4-0.8 micrometers.

[0100] Next, the image formation approach using the photosensitive constituent of this invention and the manufacture approach of the printing version are explained. In order to carry out image formation using the photosensitive constituent of this invention, it is advantageously possible to carry out image

formation by developing negatives after exposure by the two or more 10^3 W/cm consistency on the strength [optical], and removing an unexposed part, and in exposing and developing the photosensitive lithography version, this image formation approach is equivalent [with the near-infrared laser which has oscillation wavelength for image formation ingredients such as the photosensitive lithography version, in 750-1200nm] to the manufacture approach of the printing version.

[0101] Although it will not be limited especially if it is the laser which has oscillation wavelength in 750-1200nm and to carry out as the exposure light source which can be applied to the constituent of this invention, it is the laser which has oscillation wavelength in 800-850nm or 900-1100nm preferably. Preferably, 2-30 micrometers of laser beams of 0.5-70W are preferably made into the beam spot of the diameter of 4-20 micrometer, and exposure is performed 0.1 to 500 m/s the output light reinforcement 0.1-100W of laser, and by moving this beam spot with the scan speed of 0.3 - 400 m/s preferably. The laser light exposure on an image formation ingredient is 70 mJ/cm² preferably two or less 100 mJ/cm. It image Mr. exposes so that it may become the following. Although a minimum is so desirable that it is small, it is usually two or more 1 mJ/cm practically.

[0102] water after the photosensitive constituent of this invention performs image exposure in this light source -- a subject -- carrying out -- the aqueous developer in which development of this photosensitive constituent is possible -- if negatives are preferably developed using an alkali developer and the water solution which contains a surfactant and alkali especially, an image can be formed on a base material. In this water solution, an organic solvent and a buffer can be contained further. as suitable alkali chemicals, organic amine compounds, such as inorganic alkali chemicals, such as a specific silicate, a potassium silicate, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a lithium hydroxide, the third sodium phosphate, sodium diphosphate, a sodium carbonate, potassium carbonate, and sodium bicarbonate, and a trimethylamine, diethylamine, isopropylamine, n butylamine, monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamines, etc. are mentioned, and these are independent -- or it can be combined and used. pH of an alkali developer is usually 11-14 preferably nine to about 14.

[0103] As a surface active agent, amphoteric surface active agents, such as anionic surface active agent; alkyl betaines, such as Nonion system surface-active-agent; alkylbenzene sulfonates, such as polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl aryl ether, polyoxyethylene alkyl ester, sorbitan alkyl ester, and monoglyceride alkyl ester, alkyl naphthalenesulfonate, alkyl sulfate, alkyl sulfonates, and sulfo succinate salts, and amino acid, are usable, for example. Moreover, it is possible to make isopropyl alcohol, benzyl alcohol, ethylcellosolve, butyl cellosolve, phenyl cellosolve, propylene glycol, diacetone alcohol, etc. contain as occasion demands as an organic solvent.

[0104] Although not limited especially as the development approach, the approach of carrying out immersion rocking, the method of removing the non-image section which it was dissolving with a developer with a brush etc., the approach spray a developer in the shape of a spray, and excluding the non-streak section, etc. are physically mentioned to a developer. Developing time is suitably chosen from the range for 5 seconds - 10 minutes according to the above-mentioned development approach that an unexposed part should just select fully removable time amount. Especially after development may be kept in the printing version, and may perform hydrophilization processing of gum arabic etc. suitably if needed. Moreover, an oxygen filter layer may be beforehand rinsed before development if needed.

[0105] Maintaining high sensitivity by exposure by the high exposure consistency on the strength which used for 800-850nm or 900-1100nm the laser which has oscillation wavelength, it is equipped with exposure visible image property, and the photopolymerization nature constituent of this invention is excellent also in the handling nature under a white LGT. The minimum light exposure in which the image formation in exposure by the two or more 9.5×10^3 W/cm consistency on the strength [optical] is possible is two or less 50 mJ/cm still more preferably two or less 70 mJ/cm more preferably two or less 100 mJ/cm. In addition, although a minimum is so desirable that it is small, they are usually two or more 1 mJ/cm from relation with an exposure consistency on the strength.

[0106] This minimum light exposure on the sensitization material sample fixed to the rotating drum with a diameter of 7cm After condensing a laser beam with an optical reinforcement of 30mW so that it may become a spot with a diameter of 20 micrometers, Expose by rotating a rotating drum and making the

laser spot on a sample scan, a sample is immersed in an alkali developer, a hardening image is made to form on a base material, and it asks for the maximum engine speed which observes this image under a 100 times as many microscope as this, and an image reproduces, and is computed from this rotational frequency. A development develops negatives on the optimal development conditions which the class of developer, development temperature, developing time, etc. are changed according to the class of photopolymerization nature constituent, and are determined, and is usually performed by being immersed at 25 degrees C with the alkali developer of pH 11-14 for 30 seconds to 3 minutes. In addition, when the rotational frequency of a rotating drum is 520rpm, the minimum light exposure in which image formation is possible serves as 100 mJ/cm².

[0107]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded. In addition, the following were used for each component of a photopolymerization nature constituent in the following examples and examples of a comparison.

[0108] After carrying out indirect desulfurization fat processing of the front face at 60 degrees C in a 5-% of the weight sodium-hydroxide water solution for 1 minute using an aluminum plate with examples 1-4, an example [of a comparison / 1] - a 2 thickness of 0.24mm, in a 0.5 mols [/ l.] hydrochloric-acid water solution 28 degrees C and 60 A/dm² Electrolytic etching processing is carried out for 40 seconds with current density. Subsequently After carrying out a desmut treatment for 12 seconds at 60 degrees C in a 4-% of the weight sodium-hydroxide water solution, in a 20-% of the weight sulfuric-acid water solution 20 degrees C and 3.5 A/dm² Anodizing was carried out for 1 minute with current density, further, with 80-degree C hot water, sealing was carried out for 20 seconds, it rinsed and dried, and the base material for the photopolymerization nature lithography versions was produced.

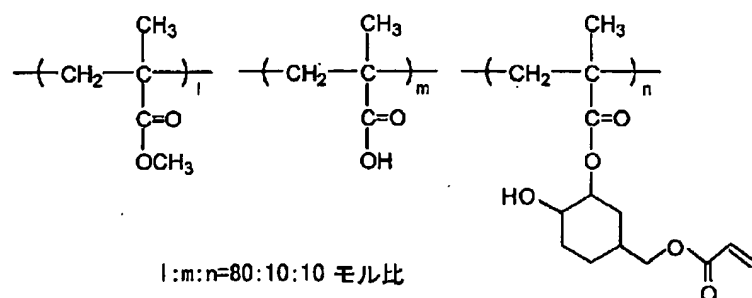
[0109] Subsequently, the coating liquid which stirred the following photosensitivity constituent liquid for 10 minutes, and prepared it at the room temperature is applied to the obtained aluminum plate support surface using a wire bar. Make it dry for 2 minutes at 80 degrees C, and the photopolymerization nature constituent layer of thickness 20 mg/dm² is formed. Furthermore, on it, applied the water solution which consists of a polyvinyl alcohol:polyvinyl pyrrolidone (95:5-fold quantitative ratio), it was made to dry for 2 minutes at 80 degrees C, the overcoat layer of thickness 30 mg/dm² was formed, and the photopolymerization nature lithography version was produced.

[0110]

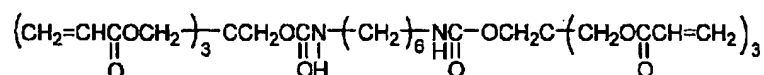
<Photosensitive constituent liquid (A)> component Ethylene nature monomer 1 22 weight sections Ethylene nature monomer 2 22 weight sections Ethylene nature monomer 3 Eleven weight sections (B) component (it indicates to sensitizing dye and Table -1) An amount (C) component (it indicates to a radical generating agent and Table -1) given in Table -1 Amount (D) component (it indicates to a coloring color and Table -1) given in Table -1 An amount (E) component given in Table -1 (macromolecule binding material) 50 weight section solvent Cyclohexane The 500 weight sections Methyl cellosolve The 500 weight sections [0111]

[Formula 25]

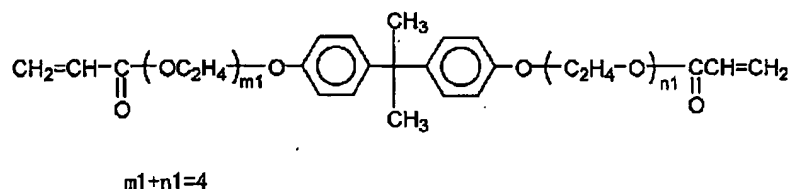
<高分子結合材>



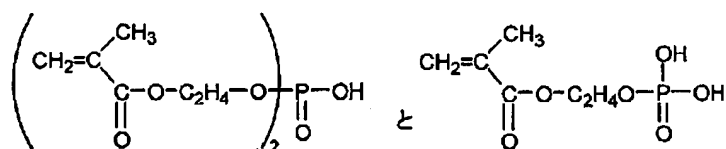
<エチレン性モノマー１>



<エチレン性モノマー２>



<エチレン性モノマー３>



1 : 1 モル比混合物

[0112] Coloring color (component (D))

CCC-1 The Victoria PYUA blue BO (D-1 [said], lambdamax 619nm)

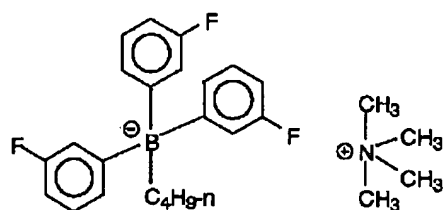
CCC-2 Brilliant green (said D-3, lambdamax 625nm)

Radical generating agent (component (C))

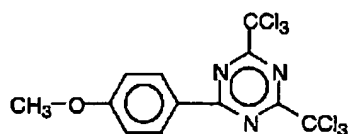
[0113]

[Formula 26]

RRR-1



RRR-2

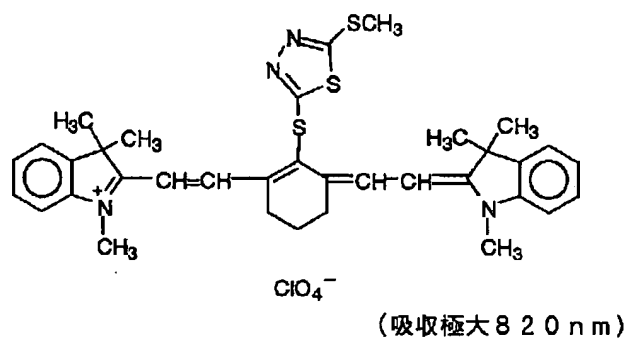


[0114]

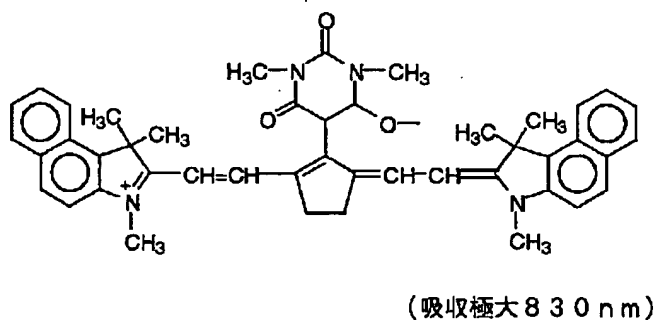
[Formula 27]

増感色素

SSS-1



SSS-2



[0115] The obtained photopolymerization nature lithography version to the rotating drum made from aluminum with a diameter of 7cm Optical on-the-strength consistency 9.5×10^4 W/cm² which condensed the beam of semiconductor laser (830nm and 30mW) ("HL8325C" by Hitachi) to 20 micrometers after fixing so that a photopolymerization nature constituent layer may become outside The beam spot is used. Carry out scan exposure at the various rotational frequencies of 0 - 1500rpm, and a scanning-line image is made to form by subsequently developing negatives using the water solution containing 0.5%

of the weight of a sodium silicate, and 0.5% of the weight of an anionic surfactant ("Pelex NBL" by Kao Corp.). The result of having evaluated sensibility in quest of the light exposure (mJ/cm²) converted by the maximum engine speed of the exposure drum on which a line drawing image is formed was shown in Table -1.

[0116] On the other hand, it is 400 lux (6.2x10⁻⁵ W/cm²: this) of a white fluorescent lamp (36by Mitsubishi Electric Corp. W white fluorescent lamp "NEORUMI super FLR40 S-W/M/36") about the photopolymerization nature lithography version of the examples 1-4 acquired above. the luminous intensity in the relative luminous efficiency 1 in 550nm of a publication was converted into "optics", Kozo Ishiguro work, the KYORITSU SHUPPAN Co., Ltd. publication, and p269 (1972) using 1 lux =1.55x10⁻⁷ W/cm². After leaving it for 10 minutes under the exposure of lux on the strength [optical], the same development as the above was performed and it was checked that dissolution removal is carried out without a constituent layer remaining.

[0117]

[Table 1]

表 - 1

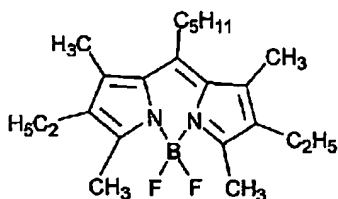
	(B) 成分 (重量部)	(C) 成分 (重量部)	着色染料 (重量部)	組成物中の着色染料含有量 (重量%)	感度 (mJ/cm ²)	可視図性
実施例 1	SSS-1 (2)	RRR-1 (5)	CCC-1 (2)	1.8	50	有 (明瞭な青)
実施例 2	SSS-1 (2)	RRR-1 (5)	CCC-2 (2)	1.8	50	有 (明瞭な緑)
実施例 3	SSS-2 (0.5)	RRR-2 (5)	CCC-1 (2)	1.8	40	有 (明瞭な青)
実施例 4	SSS-2 (0.5)	RRR-2 (5)	CCC-2 (2)	1.8	40	有 (明瞭な緑)
比較例 1	SSS-1 (2)	RRR-1 (5)	—	0	40	無 (ほぼ透明)
比較例 2	SSS-2 (0.5)	RRR-2 (5)	—	0	30	無 (ほぼ透明)
比較例 3	SSS-1 (2)	RRR-1 (5)	CCC-1 (5)	4.3	110	有 (明瞭な青)

[0118] The photosensitive sample of two sorts of things which do not add the following sensitizing dye and a radical generating agent with use and the thing which carried out 2 weight sections (inside of constituent 1.7 % of the weight) addition of the coloring color (CCC-1) further to a change of the sensitizing dye (component (B)) in the example example 1 of reference and a radical generating agent (component (C)) was produced.

[0119]

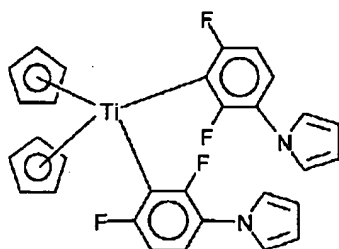
[Formula 28]

増感色素



1 重量部

ラジカル発生剤



2 重量部

[0120] A spectral sensitivity measuring device (product made from NARUMI) is used for two sorts of these photosensitive samples. a xenon lamp (it sets up, and it irradiates for 10 seconds and exposes so that it may change-like "UI-501C" by USHIO, INC. -- the light source -- carrying out -- the light which carried out the spectrum -- the direction of an axis of abscissa -- exposure wavelength -- linear -- the direction of an axis of ordinate -- exposure reinforcement -- a logarithm -- subsequently) The alkali development was performed like the example 1 and the minimum light exposure required for the image formation in 532nm was calculated from the obtained image. It is shown that this minimum light exposure is small that it is such high sensibility. Although light exposure when the coloring color is not added from the above-mentioned evaluation was 140microJ/cm⁻², the light exposure of the sample which added 2 weight section CC-1 showed 530microJ/cm⁻² and a remarkable sensibility fall. That is, it turns out that the component (B) of this invention and (C) are not contained, but sensibility changes a lot by the existence of the coloring color of this invention in the photopolymerization nature constituent in which image formation is possible with 532nm laser from this example of reference.

[0121]

[Effect of the Invention] While according to this invention high sensitivity is shown to the light of a near infrared ray field and excelling in stability with the passage of time, a photopolymerization nature constituent and the photopolymerization nature lithography version excellent also in the handling nature under a white fluorescent lamp can be offered.

[Translation done.]